



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101809464 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 19

(21) 申请号 200880100526. X

(22) 申请日 2008. 05. 21

(30) 优先权数据

11/828, 566 2007. 07. 26 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 01. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/064315 2008. 05. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02009/014798 EN 2009. 01. 29

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 托马斯·P·克伦 裘再明

杰拉尔德·R·A·霍夫曼

安德鲁·S·瓦伊纳

奥斯卡·S·本茨 苏雷什·耶尔

格雷戈里·D·克拉克

克雷格·A·伯顿

马克·J·佩莱里蒂

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 丁业平 戚秋鹏

(51) Int. Cl.

G02B 1/04 (2006. 01)

G02B 1/10 (2006. 01)

B29D 11/00 (2006. 01)

A62B 18/08 (2006. 01)

A61F 9/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 7178919 B2, 2007. 02. 20,

WO 2006128060 A2, 2006. 11. 30,

US 6582823 B1, 2003. 06. 24,

CN 1070416 A, 1993. 03. 31,

审查员 吴松江

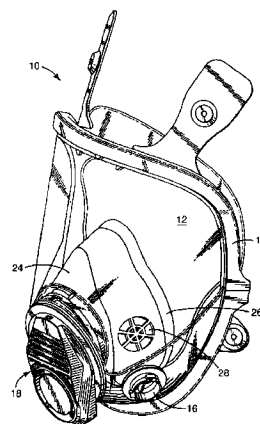
权利要求书 6 页 说明书 38 页 附图 3 页

(54) 发明名称

具有低表面能硬涂层透镜的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩

(57) 摘要

本发明描述了一种包括透镜和将所述透镜固定于其上的支承结构的个人安全防护装备。透镜包括基底和位于透镜的基底上的硬涂层。硬涂层具有低表面能外表面,其衍生自:a) 添加剂,其包含以下物质中的至少一者:i) 全氟聚醚聚氨酯,其包含可水解的硅烷基团,和 ii) 丙烯酸酯聚合物,其包含至少一个全氟聚醚部分和至少一个可水解的硅烷基团,和 b) 基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物。在个人安全防护装备上提供这种透镜能够使透镜耐磨,并且无需使用会缩短透镜使用寿命的溶剂就可以容易地清洁。



1. 一种呼吸器、焊工帽罩或防护面罩,包括:

透镜;和

硬涂层,其设置在所述透镜上,所述硬涂层包含以下物质的反应产物:

a) 添加剂,其包括以下物质中的至少一种:

i) 全氟聚醚聚氨酯,其包含可水解的硅烷基团,和

ii) 丙烯酸酯聚合物,其包含至少一个全氟聚醚部分和至少一个可水解的硅烷基团,和

b) 至少 50 重量%的基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物。

2. 根据权利要求 1 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩,还包括设置在所述透镜与所述硬涂层之间的底漆涂层。

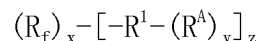
3. 根据权利要求 1 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩,其中所述反应产物包含约 0.01 重量%至约 10 重量%的所述添加剂。

4. 根据权利要求 1 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩,其中所述反应产物包含约 0.1 重量%至约 1 重量%的所述添加剂。

5. 根据权利要求 1 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩,其中所述透镜包含聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、及其组合中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩,其中所述透镜包括玻璃。

7. 根据权利要求 1 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩,其中所述硬涂层包含所述全氟聚醚聚氨酯与所述基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物的所述反应产物,所述全氟聚醚聚氨酯由以下化学式表示:

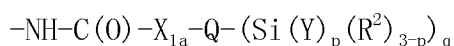


其中:

R_f 为包括全氟氧烷基或全氟氧亚烷基的含氟基团,

R^1 为具有化合价 $x+y$ 的多异氰酸酯的残基,

R^A 由以下化学式表示:



其中:

Q 为化合价至少为 2 的连接基,

X_{1a} 为 O、S 或 NR,其中 R 为 H、芳基、1 至 4 个碳原子的低级烷基或 $Q-(Si(Y)_p(R^2)_{3-p})_q$,

Y 为可水解的基团,

R^2 为单价烷基或芳基,

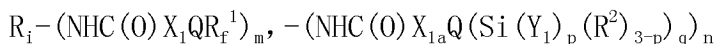
p 为 1、2 或 3,并且

q 为 1 至 6,

x 和 y 各自独立地至少为 1,并且

z 至少为 1。

8. 根据权利要求 1 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩,其中所述硬涂层包含所述全氟聚醚聚氨酯与所述基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物的所述反应产物,所述全氟聚醚聚氨酯由以下化学式表示:



其中：

R_i 为多异氰酸酯的残基，

X_1 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H、芳基或 1 至 4 个碳原子的低级烷基，

X_{1a} 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H、芳基、1 至 4 个碳原子的低级烷基或 $Q-(Si(Y_1)_p(R^2)_{3-p})_q$ ，

R_f^1 为由具有式 $F(R_{fc}O)_wC_dF_{2d-}$ 的基团构成的单价全氟聚醚部分，

其中：

每一个 R_{fc} 独立地表示具有 1 至 6 个碳原子的氟化亚烷基，

每一个 w 独立地表示至少为 2 的整数，并且

d 为 1 至 6 的整数，

Q 独立地为化合价至少为 2 的连接基，

Y_1 为选自由 $-OR_2$ 和 $-OC(O)R_2$ 组成的组的可水解的基团，其中 R_2 为 1 至 4 个碳原子的低级烷基，

R^2 为单价烷基或芳基，

m 至少为 1，

n 至少为 1，

p 为 1、2 或 3，

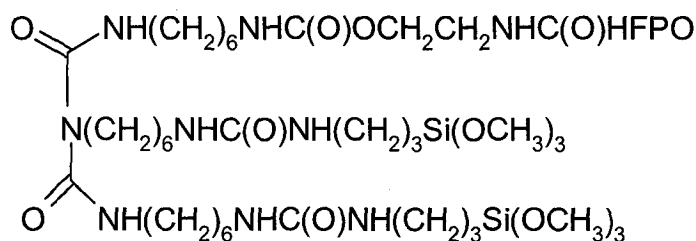
q 为 1 至 6，

$m+n$ 为 2 至 10，并且

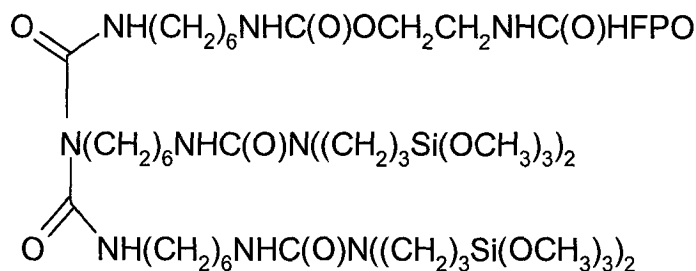
每一个由下标 m 和 n 来表示的单元都连接到 R_i 单元。

9. 根据权利要求 7 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩，其中 Q 包括：直链连接基、支链连接基、含环连接基、共价键、亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、亚烷芳基、包括 O、N 或 S 的杂原子、包括羰基或磺酰基的含杂原子的官能团或其组合。

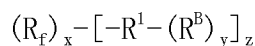
10. 根据权利要求 7 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩，其中所述全氟聚醚聚氨酯包括以下物质中的至少一种：



和



11. 根据权利要求 1 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩，其中所述硬涂层包含所述全氟聚醚聚氨酯与所述基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物的所述反应产物，所述全氟聚醚聚氨酯包括由以下化学式表示的化合物：



其中：

R_f 为包括全氟氧烷基或全氟氧亚烷基的含氟基团，

R^1 为具有化合价 $x+y$ 的多异氰酸酯的残基，

R^B 由以下化学式表示：



其中：

X_1 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H、芳基或 1 至 4 个碳原子的低级烷基，

R^3 为包括亚烷基、亚芳基或其组合的多价基团，所述亚烷基可任选地包含至少一个链中氧原子；

R^5 为二价亚烷基，所述亚烷基可任选地包含至少一个链中氧原子；

Y 为可水解的基团，

R^2 为单价烷基或芳基，

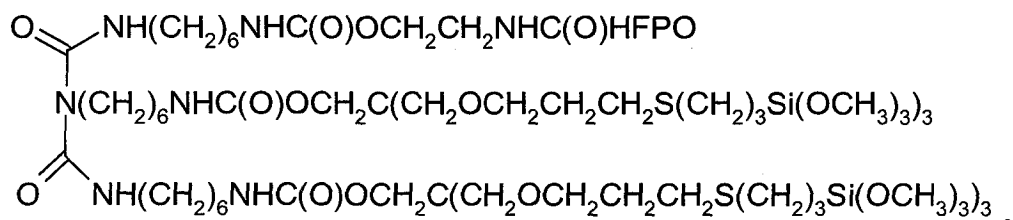
p 为 1、2 或 3，并且

q 为 1 至 6，

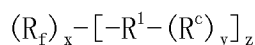
x 和 y 各自独立地至少为 1，并且

z 至少为 1。

12. 根据权利要求 11 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩，其中所述全氟聚醚聚氨酯包括：



13. 根据权利要求 1 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩，其中所述硬涂层包含所述全氟聚醚聚氨酯与所述基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物的所述反应产物，所述全氟聚醚聚氨酯包括由以下化学式表示的化合物：



其中：

R_f 为包括全氟氧烷基或全氟氧亚烷基的含氟基团，

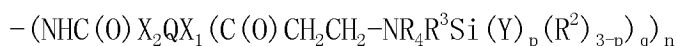
R^1 为具有化合价 $x+y$ 的多异氰酸酯的残基，

R^c 为衍生自亲核丙烯酰化合物与氨基硅烷之间的迈克尔反应的含硅烷部分，

x 和 y 各自独立地至少为 1，并且

z 至少为 1。

14. 根据权利要求 13 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩，其中 R^c 衍生自氨基硅烷与丙烯酰基的迈克尔加成，并由以下化学式表示：



其中：

R_4 为 $R^3Si(Y)_p(R^2)_{3-p}$ 或 R^2 ，

Q 为化合价至少为 2 的连接基，

X_1 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H、芳基或 1 至 4 个碳原子的低级烷基，

X_2 为 -O- 或 -S-，

R^3 为包括亚烷基、亚芳基或其组合的多价基团，其可任选地包含至少一个链中氧原子；

Y 为可水解的基团，

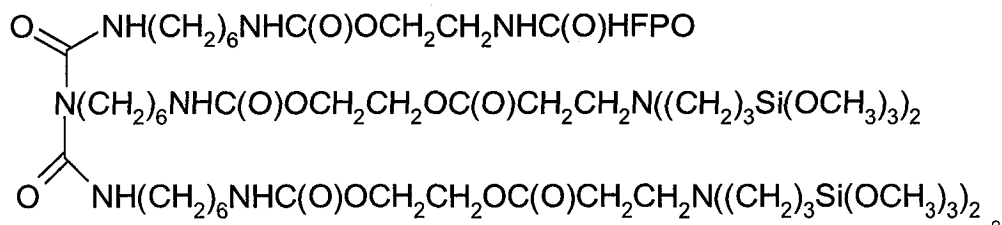
R^2 为单价烷基或芳基，

p 为 1、2 或 3，

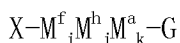
q 为 1 至 6，并且

n 至少为 1。

15. 根据权利要求 13 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩，其中所述全氟聚醚聚氨酯包括：



16. 根据权利要求 1 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩，其中所述硬涂层包含所述丙烯酸酯聚合物与所述基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物的所述反应产物，所述丙烯酸酯聚合物用以下通式表示：



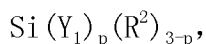
其中：

X 表示引发剂的残基或氢，

M^f 表示衍生自氟化单体的单元，

M^h 表示衍生自非氟化单体的单元，

M^a 表示具有由下式表示的甲硅烷基的单元：



其中：

Y_1 为选自由 $-OR_2$ 和 $-OC(O)R_2$ 组成的组的可水解的基团，其中 R_2 为 1 至 4 个碳原子的低级烷基，

R^2 为单价烷基或芳基，并且

p 为 1、2 或 3，

G 为包含链转移剂的残基的单价有机基团，

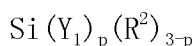
i 表示 1 至 100 的值，

j 表示 0 至 100 的值，

k 表示 0 至 100 的值，并且

i+j+k 至少为 2，前提条件是满足以下条件中的至少一个：

a. G 为包含由以下化学式表示的甲硅烷基的单价有机基团：



其中：

Y_1 为选自由 $-\text{OR}_2$ 和 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_2$ 组成的组的可水解的基团，其中 R_2 为 1 至 4 个碳原子的低级烷基，

R^2 为单价烷基或芳基，并且

p 为 1、2 或 3，和

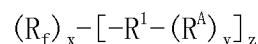
b, k 至少为 1。

17. 根据权利要求 1 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩，其中所述硬涂层具有至少 95 度的静态水接触角。

18. 根据权利要求 1 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩，其中所述硬涂层具有至少 100 度的静态水接触角。

19. 根据权利要求 1 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩，其中所述硬涂层具有至少 50 度的静态十六烷接触角。

20. 根据权利要求 1 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩，其中所述硬涂层包含所述全氟聚醚聚氨酯与所述基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物的所述反应产物，所述全氟聚醚聚氨酯由以下化学式表示：

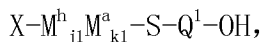


其中：

R_f 为包括全氟氧烷基或全氟氧亚烷基的含氟基团，

R^1 为具有化合价 $x+y$ 的多异氰酸酯的残基，

其中 R^A 衍生自由以下化学式表示的结构：

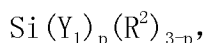


其中：

X 表示引发剂的残基或氢，

M^b 表示衍生自非氟化单体的单元，

M^a 表示具有由以下化学式表示的甲硅烷基的单元：



其中：

Y_1 为选自由 $-\text{OR}_2$ 和 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_2$ 组成的组的可水解的基团，其中 R_2 为 1 至 4 个碳原子的低级烷基，

R^2 为单价烷基或芳基，并且

p 为 1、2 或 3，

Q^1 为二价有机连接基，

$j1$ 为 0 至 20，并且

$k1$ 为 2 至 20，

x 和 y 各自独立地至少为 1，并且

z 至少为 1。

21. 根据权利要求 1 所述的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩，其中具有反应性硅烷丙烯酸酯低聚物的全氟聚醚聚氨酯具有下式：

$R_i - (\text{NHC}(\text{O})\text{X}_i\text{QR}_f^1)_m, - (\text{NHC}(\text{O})\text{O}-\text{Q}^1-\text{S}-\text{M}_{j1}^h\text{M}_{k1}^a\text{X})_n,$

其中：

R_i 为多异氰酸酯的残基，

m 至少为 1，

n 至少为 1，

X_i 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H、芳基或 1 至 4 个碳原子的低级烷基，

R_f^1 为由具有式 $\text{F}(\text{R}_{fc}\text{O})_w\text{C}_d\text{F}_{2d}-$ 的基团构成的单价全氟聚醚部分，

其中：

每一个 R_{fc} 独立地表示具有 1 至 6 个碳原子的氟化亚烷基，

每一个 w 独立地表示至少为 2 的整数，并且

d 为 1 至 6 的整数，

Q 独立地为化合价至少为 2 的连接基，

X 表示引发剂的残基或氢，

M^h 表示衍生自非氟化单体的单元，

M^a 表示具有由以下化学式表示的甲硅烷基的单元：

$\text{Si}(\text{Y}_1)_p(\text{R}^2)_{3-p},$

其中：

Y_1 为选自自由 $-\text{OR}_2$ 和 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_2$ 组成的组的可水解的基团，其中 R_2 为 1 至 4 个碳原子的低级烷基，

R^2 为单价烷基或芳基，并且

p 为 1、2 或 3，

Q^1 为二价有机连接基，

$j1$ 为 0 至 20，并且

$k1$ 为 2 至 20。

具有低表面能硬涂层透镜的呼吸器、焊工帽罩或防护面罩

[0001] 本发明从属于具有低表面能硬涂层透镜的全面罩式呼吸器、焊工帽罩或防护面罩。

背景技术

[0002] 通常在个人防护装备中使用（例如全面罩式呼吸器、焊工帽罩和防护面罩）的透镜常常由聚碳酸酯树脂制成。这些树脂提供极佳的视觉清晰度并且表明特别好的抗冲击性。然而，聚碳酸酯透镜呈现的特定缺陷在于：当暴露于某些常用化学溶剂时会变得易于刮伤并可能断裂。因此，聚碳酸酯透镜通常涂覆有保护性的基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物（例如在水与醇类溶剂的混合物中并在存在胶态二氧化硅的情况下水解的甲基三甲氧基硅烷，其实例可以商品名 GE SHC 1200 从 GE Silicones (Waterford, NY) 商购获得），从而既得到刮痕防护、又得到化学开裂防护。

[0003] 对于佩戴个人防护装备（例如全面罩式呼吸器）的工人来说，另一个问题是油漆和其他材料会溅到透镜上，从而形成会阻挡佩戴者视线的染色图案。通常的做法是用浸透溶剂的抹布擦掉色斑。如果透镜包括保护性硬涂层，那么溶剂可以对硬涂层造成损坏，从而导致透镜的使用寿命缩短，或溶剂会磨掉硬涂层的一部分或全部。

[0004] 已将硬涂层涂敷到多种基底，以增强基底对由于化学暴露而造成的磨损和降解的耐性。然而，已知的硬涂层并未解决与抗色斑和除尘度有关的问题。

发明内容

[0005] 本发明的特征在于个人安全防护制品，其包括：透镜，其具有位于其上的硬涂层；和支承结构，透镜固定到其上。硬涂层包含以下物质的反应产物：a) 添加剂，其包括以下物质中的至少一种：i) 全氟聚醚聚氨酯，其包含可水解的硅烷基团，和 ii) 丙烯酸酯聚合物，其包含至少一个全氟聚醚部分和至少一个可水解的硅烷基团，与 b) 基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物。硬涂层优选地呈现低表面能。

[0006] 本发明人已发现在透镜的硬涂层上提供低表面能外表面可以使透镜不但呈现良好的耐划痕性和耐化学性，而且呈现良好的抗色斑和易除尘性。

[0007] 本发明的特征在于可呈现改善的耐划痕性和耐化学性以及抗色斑和除尘度的涂层。本发明的特征在于当在基底上作为层形成时，可向多种基底赋予拒油性和斥水性、色斑释放、抗色斑特性或其组合的涂层。

[0008] 因此本发明涉及使用光学透明的低表面能硬涂层，其可以向在个人防护装备中使用的透镜赋予改善的抗色斑、耐划痕性、耐化学性和易除尘性。

[0009] 低表面能涂层抑制并优选地防止油漆和喷溅的组合物粘附到透镜上并使透镜变色。低表面能涂层能使油漆和喷溅的组合物在接触涂层时成珠，而不扩展以及润湿表面。因此，相对于全面罩式呼吸器和焊工帽罩，透过透镜的视线可以较长时间一直为无阻挡。本发明的另外有利之处在于可易于通过擦拭移除污染物，而无需溶剂或其他清洁剂。因此，清洁透镜比较容易，并且由于降低或消除了使透镜暴露于烈性清洁剂的需要，透镜的使用寿命

可得以延长。

[0010] 术语表

[0011] 本文中使用的术语将根据以下定义解释：

[0012] 除非本文明确地另外指明，否则“一个”和“所述”包括多个指代物（因此，例如提到包含“一种化合物”的组合物时可包括两种或更多种化合物的混合物）；

[0013] “烷基”是指直链或支链的、环状或非环状的饱和单价烃基，其实例包括甲基、乙基、1-丙基、2-丙基和戊基；

[0014] “丙烯酰”是指丙烯酸酯、硫丙烯酸酯或丙烯酰胺；

[0015] “亚烷基”是指直链的饱和二价烃基或支链的饱和二价烃基，其实例包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、2-甲基亚丙基、亚戊基和亚己基；

[0016] “烷氧基”是指具有末端氧原子的烷基，其实例包括 $\text{CH}_3\text{-O-}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-}$ ；

[0017] “亚芳烷基”是指具有附接到亚烷基上的芳族基团的上述定义的亚烷基，其实例包括苄基和 1-萘乙基。

[0018] “固化”是指干燥（如，通过在环境温度或高温下蒸发水或有机溶剂）、交联或其组合；

[0019] “清洁空气”是指一定量的已被过滤或者说是处理以基本上不含污染物的大气环境空气；

[0020] “外部气体空间”是指呼出的气体在穿过并且超过罩体和 / 或呼气阀或防护面罩后进入其中的环境大气空间；

[0021] “防护面罩”是指包括在人的眼部、鼻部和嘴部前面延伸的透明透镜并在工作环境中保护佩戴者面部的制品；

[0022] “全面罩式呼吸器”是指佩戴在人的鼻部、嘴部和眼部上方的呼吸器；

[0023] “硬涂层”是指位于物体的外表面上的层或涂层，该层或涂层被设计为至少保护物体免受磨损；

[0024] “ HFPO- ”是指甲基酯 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_u\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 的端基 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_u\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-}$ ，其中“u”的平均值为 1 至 50，其可根据美国专利 No. 3, 250, 808 (Moore 等人) 中所公开的方法通过分馏法进行纯化而制备，其中由端点表述的数值范围包括该范围内包含的所有数值（如，范围 1 至 50 包括 1、1.5、3.33 和 50）；

[0025] “可水解的硅烷基团”是指将与水发生交换反应以形成 Si-OH 部分的基团，其可以进一步反应，以形成硅氧烷基团。可水解的基团的具体实例包括甲氧基、乙氧基和丙氧基，氯基和乙酰氧基；

[0026] “内部气体空间”是指透镜与人的面部之间的空间；

[0027] “透镜”是指适于设置在佩戴者的面部前面并允许佩戴者透过该结构看到周围环境的透光结构；

[0028] “单价全氟聚醚部分”是指具有由全氟烷基封端的一端的全氟聚醚链；

[0029] “亲核含氟化合物”或“亲核氟化合物”是指具有至少一个亲核的异氰酸酯反应性官能团（其实例包括羟基和胺基）和全氟氧烷基或全氟氧亚烷基的化合物，其实例为 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_3\text{CF}_2\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ ；

[0030] “或”通常使用其常用含义，并包括“和 / 或”，除非该内容明确地指出不是这样；

[0031] “氧烷氧基”基本上具有上述给定烷氧基的含义,不同的是烷基链中可以存在至少一个氧原子,其实例包括 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 和 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-100}\text{H}$;

[0032] “氧烷基”基本上具有上述给定烷基的含义,不同的是烷基链中可以存在至少一个氧杂原子,并且至少一个碳将杂原子彼此分离,其实例包括 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 和 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$;

[0033] “氧亚烷基”基本上具有上述给定亚烷基的含义,不同的是亚烷基链中可以存在至少一个氧杂原子,并且至少一个碳将杂原子彼此分离,其实例包括 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$;

[0034] “全氟烷基”基本上具有上述给定“烷基”的含义,不同的是烷基的所有或基本上所有氢原子都被氟原子取代,其实例包括全氟丙基、全氟丁基和全氟辛基;

[0035] “全氟亚烷基”基本上具有上述给定“亚烷基”的含义,不同的是亚烷基的所有或基本上所有氢原子都被氟原子取代,其实例包括全氟亚丙基、全氟亚丁基和全氟亚辛基;

[0036] “全氟氧烷基”基本上具有上述给定“氧烷基”的含义,不同的是氧烷基的所有或基本上所有氢原子都被氟原子取代,其实例包括 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_s\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 和 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_s\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$,其中 s 为约 1 至约 50;

[0037] “全氟氧亚烷基”基本上具有上述给定“氧亚烷基”的含义,不同的是氧亚烷基的所有或基本上所有氢原子都被氟原子取代,其实例包括 $-\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ 和 $-\text{[CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}]_r-\text{[CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}]_s-$,其中 r 和 s 为 1 至 50 的整数;

[0038] “全氟亚烷基氧”基本上具有上述给定“全氟氧亚烷基”的含义,但需要该基团(如从左至右书写那样)在氧原子中端接;

[0039] “全氟化基团”是指其中所有或基本上所有的键合碳的氢原子都被氟原子取代的有机基团,其实例包括全氟烷基和全氟氧烷基;

[0040] “全氟聚醚聚氨酯”是指由下面示出的式 1 的化合物,并包括那些本身具有聚氨酯键合、脲键合和 / 或硫脲键合的化合物;

[0041] “多官能的异氰酸酯”或“多异氰酸酯化合物”是指平均具有不止一个附接到多价有机基团上的异氰酸酯基团(即 $-\text{NCO}$)的化合物;

[0042] “个人防护制品”是指全面罩式呼吸器、焊工帽罩或防护面罩;

[0043] “塑料”是指包含聚合物和任选的其他成分的材料;

[0044] “呼吸器”是指能够向装置的佩戴者提供清洁空气的装置;

[0045] “基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物”是指包含在存在胶态二氧化硅的情况下形成的烷氧基硅烷的缩合物(即水解产物)的组合物;

[0046] “硅倍半氧烷共缩物”是二烷氧基硅烷和三烷氧基硅烷的共缩物;

[0047] “基底”是指固体层;

[0048] “支承结构”是指用于支承透镜的任何系统、装置、部件或部件的组合;

[0049] “透明的”是指根据 ASTM D 1003-00 进行测试时显示具有至少 85% 的光透射比值;

[0050] “焊工帽罩”是指具有暗色或可颜色变深的透镜以保护佩戴者的眼睛免受焊接机透射光伤害的帽罩;和

[0051] “衍生自”是指由某物制备。

附图说明

[0052] 图 1 为根据本发明的具有透镜 12 的全面罩式呼吸器 10 的透视图。

[0053] 图 2 为根据本发明的具有透镜 32 的焊工帽罩 30 的透视图。

[0054] 图 3 为根据本发明的具有透镜 42 的防护面罩 40 的透视图。

[0055] 图 4 为根据本发明的具有硬涂层 54 的透镜 52 的横截面。

具体实施方式

[0056] 全面罩式呼吸面罩、焊工帽罩或防护面罩包括透镜,该透镜包括低表面能硬涂层。透镜任选地包括设置在透镜上并位于透镜与硬涂层之间的底漆。硬涂层优选地接触底漆层。

[0057] 透镜在全面罩式呼吸面罩、焊工帽罩或防护面罩中适用。低表面能外表面可以为硬涂层的一体部分,即硬涂层可以提供耐磨性和低表面能特征,或低表面能外表面可以为单独层。表面能是指内聚力(属于材料自身)与粘附力(属于某种材料对另一种材料)之间的平衡。通常,与具有低表面能的材料接触的液体会在表面上成珠,而不会润湿该表面。测量表面的表面能的一种方法涉及测定固体表面与液滴之间的接触角,如下文“测量接触角的方法”中所述。硬涂层的表面优选地呈现至少 95 度、至少 100 度或甚至至少 105 度的静态水接触角和至少 50 度、至少 60 度或甚至至少 65 度的静态十六烷接触角。

[0058] 图 1 示出具有支承在其上的透镜 12 的全面罩式呼吸面罩 10,该透镜允许呼吸器的佩戴者看到周围的环境。透镜 12 为透明的并向佩戴者提供足够的能见度,以看到位于佩戴者前面的物体,并另外优选几乎不扭转头部看到对着佩戴者侧面的物体。透镜 12 的前表面具有位于其上的硬涂层,以保护透镜免受可能在工作场所中造成的磨损。硬涂层设置在基础基底(如塑料)上。硬涂层设有低表面能外表面,以保护透镜不被可在工作场所中使用的多种喷剂和溶剂染色。全面罩式呼吸器 10 另外包括用于支承呼吸器 10 上的透镜 12 的支承结构,例如框架 14。呼吸器 10 另外可以包括一个或多个向佩戴者提供清洁空气的滤芯。滤芯在端口 16 处附接到呼吸器 10。滤芯可以被构造为如(例如)并入本文中的美国专利 6,277,178 中或美国专利 RE39493 中所示。或者,可将清洁气源附接到呼吸面罩 10 的入口端口 16,以向佩戴者提供清洁空气。清洁气源可为动力空气净化系统(参见例如美国专利 6,895,960(Fabin)),或其可为使用加压系统(例如加压罐)的自备式呼吸器。呼吸器 10 另外可以具有允许呼出的空气退出全面罩式呼吸器 10 的内部气体空间的呼气阀系统 18。呼气阀通常包括隔膜,其响应来自呼出空气的压力而打开。隔膜可以包括柔韧的阀瓣,其可以对面罩的内部气体空间内增加的压力做出响应而从密封面提升。呼出的空气会首先集中在鼻罩 24 内。鼻罩 24 可以包括适形的面部接触构件 26 和吸气阀 28。当人呼气时吸气阀 28 关闭,从而呼出的空气不会使透镜 12 起雾。呼出的空气从而穿过呼气阀 18 以进入外部气体空间。可以结合本发明使用的其他全面罩式呼吸面罩的实例在并入本文中的美国专利 5,924,420(Rei schel 等人)、6,763,835(Grove 等人)、5,303,701(Heins 等人)和 6,978,782(Tayebi)中示出。

[0059] 图 2 示出焊工帽罩 30,其包括允许面罩佩戴者看到外部环境的透镜 32。焊工帽罩的透镜通常为颜色自动变深的透镜,该透镜可在暴露于来自焊炬的光时颜色变深。在颜

色变深的状态下,焊工帽罩的佩戴者仍可以看到工作环境,但他们的眼睛则受到保护,不会被焊炬灼伤。颜色自动变深的透镜的实例在并入本文中的美国专利 5,825,441 (Hornell 等人) 中有所描述。与全面罩式呼吸面罩类似,焊工帽罩也会暴露于可对透镜提供清晰观察屏的能力造成不利影响的材料。透镜 32 具有用于将其支承在焊工帽罩 30 上的支承结构,例如框架 34。焊工帽罩 30 另外具有外壳结构 35,其包括分别用于保护佩戴者头部的顶部和侧面的顶板 36 和侧板 38。为了将焊工帽罩 30 支承在佩戴者的头上,焊工帽罩 30 还可以包括搁在人的头顶上并连接到外壳结构 35 的带具或冠构件。外壳结构 35 通常可向上枢转,从而佩戴者在不使用面罩时可将其提到佩戴者面部的上方。这种头部带具的实例在美国专利 5,191,468 (Mases) 中示出。适于结合本发明使用的其他焊工帽罩的实例在并入本文中的美国专利 6,055,666 (Eklund 等人)、3,868,727 (Paschall)、4,707,860 (Holstrom) 和 4,863,244 (Fuerthbauer 等人) 中示出。

[0060] 图 3 示出具有透镜 42 的防护面罩 40,佩戴者可透过透镜 42 看到周围的环境。框架 44 在透镜 42 的周边处围绕该透镜。其他防护面罩已经在美国专利 7,077,128 (授予 Wilson 等人)、5,446,926 (授予 Baker 等人)、5,303,423 (授予 Gazzara 等人)、Des. 416,649 (授予 Burns 等人) 和 EP 1,410,775A2 (授予 Kje11 等人) 中公开。

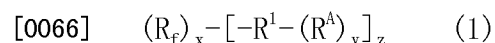
[0061] 图 4 示出包括设置在基底 56 上的硬涂层 54 的透镜 52 的剖视图。底漆层 58 位于基底 56 与硬涂层 54 之间,以允许这两层之间存在良好的粘合。

[0062] 透镜可由任何合适的材料形成,包括例如塑料(如聚碳酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯及其组合)、多种无机材料(包括例如玻璃和蓝宝石)及其组合。

[0063] 硬涂层优选地呈现拒油性和斥水性、色斑释放、抗色斑特性或其组合。硬涂层包含添加剂与基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物的反应产物。根据硬涂层组合物的固体总含量,硬涂层自其衍生的硬涂层组合物优选地包含约 0.01 重量%至约 10 重量%、约 0.1 重量%至约 1 重量%或甚至约 0.2 重量%至约 0.5 重量%的添加剂的量,并且根据硬涂层组合物的固体总含量,包含约 50 重量%至约 99.99 重量%、约 90 重量%至约 99.99 重量%、约 99 重量%至约 99.9 重量%或甚至约 99.5 重量%至约 99.8 重量%的基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物的量。

[0064] 多种添加剂适用于添加在硬涂层组合物中,包括(如):全氟聚醚聚氨酯,其包含可水解的硅烷基团;含氟化合物低聚物,其包含至少一个全氟聚醚部分和至少一个可水解的硅烷基团,包括(如)丙烯酸酯聚合物;及其混合物。合适的添加剂的实例在下文中有更详细的描述。

[0065] 一种可用类别的添加剂包括全氟聚醚聚氨酯,其包含由式 (1) 表示的可水解的硅烷基团:

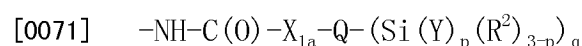


[0067] 其中:

[0068] R_f 为包括全氟氧烷基或全氟氧亚烷基的含氟基团,

[0069] R^1 为具有 $x+y$ 化合价的多异氰酸酯的残基,

[0070] R^A 为由以下化学式表示的含硅烷部分:



[0072] 其中：

[0073] Q 为化合价至少为 2 的连接基

[0074] X_{1a} 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H、芳基、1 至 4 个碳原子的低级

[0075] 烷基或 $Q-(Si(Y)_p(R^2)_{3-p})_q$ ，

[0076] Y 为可水解的基团，

[0077] R^2 为单价烷基或芳基，

[0078] p 为 1、2 或 3，并且

[0079] q 为 1 至 6，

[0080] x 和 y 各自独立地至少为 1，并且

[0081] z 至少为 1。

[0082] 一种可用的由式 (1) 表示的添加剂的实例具有下式 (1A)：

[0083] $R_i-(NHC(O)X_1QR_f^1)_m-(NHC(O)X_{1a}Q(Si(Y_1)_p(R^2)_{3-p})_q)_n$ (1A)

[0084] 其中：

[0085] R_i 为多异氰酸酯的残基，

[0086] X_1 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H、芳基或 1 至 4 个碳原子的低级烷基，

[0087] X_{1a} 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H、芳基、1 至 4 个碳原子的低级烷基或 $Q-(Si(Y_1)_p(R^2)_{3-p})_q$ ，

[0088] R_f^1 为包含式 $F(R_{fc}O)_wC_dF_{2d-}$ 的基团的单价全氟聚醚部分

[0089] 其中：

[0090] 每一个 R_{fc} 独立地表示具有 1 至 6 个碳原子的氟化亚烷基，

[0091] 每一个 w 独立地表示至少为 2 的整数，并且

[0092] d 为 1 至 6 的整数，

[0093] Q 独立地为化合价至少为 2 的连接基，

[0094] Y_1 为选自 $-OR_2$ 和 $-OC(O)R_2$ 的可水解的基团，其中 R_2 为 1 至 4 个碳原子的低级烷基，

[0095] R^2 为单价烷基或芳基，

[0096] m 至少为 1，

[0097] n 至少为 1，

[0098] p 为 1、2 或 3，

[0099] q 为 1 至 6，

[0100] m+n 为 2 至 10，并且

[0101] 每一个由下标 m 和 n 来表示的单元都连接到 R_i 单元。

[0102] Q 可为直链或支链或含环的连接基。Q 可包括共价键、亚烷基、亚芳基、亚芳烷基或亚芳烷基。Q 可任选地包括杂原子，例如 O、N 和 S 及其组合。Q 也可任选地包括含杂原子的官能团，例如羰基或磺酰基及其组合。

[0103] 通过其合成方法，由式 (1) 表示的添加剂不可避免地为混合物。在式 (1A) 中，例如，如果异氰酸酯基团的摩尔份数随意地给定为 1.0 的值，那么用于制备由式 (1A) 表示的添加剂的 m 单元和 n 单元的总摩尔份数至少为 1.0。m : n 的摩尔份数为 0.95 : 0.05 至 0.05 : 0.95、0.50 : 0.50 至 0.05 : 0.95、0.25 : 0.75 至 0.05 : 0.95 或甚至 0.25 : 0.75

至 0.10 : 0.95。在 m : n 的摩尔份数总计大于 1 的情况下,例如 0.15 : 0.90, m 单元首先反应到异氰酸酯上,并使用稍微过量(如 0.05 摩尔份数)的 n 单元。

[0104] 例如,在配方中,引入 0.15 摩尔份数的 m 单元和 0.85 摩尔份数的 n 单元,形成产物分布,其中形成的某些比率的产物不含 m 单元。然而,在该产物分布中将存在由式 (1) 和式 (1A) 表示的添加剂。

[0105] 包含其为异氰酸酯反应性的或可以自由基加成或以迈克尔方式加成到不饱和双键的可水解的硅烷基团的多种化合物为合适的,包括(如) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 和 $\text{HN}((\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_2$ 。

[0106] 另外,还有另一种类别的包含式 (OSi) 的可水解的硅烷基团的异氰酸酯反应性低聚物,其可在制备由式 (1) 表示的材料中使用:

[0107] $\text{X}-\text{M}_{\text{j1}}^{\text{h}}\text{M}_{\text{k1}}^{\text{a}}-\text{S}-\text{Q}^1-\text{OH} \quad (\text{OSi}),$

[0108] 其中:

[0109] X 表示引发剂的残基或氢,

[0110] M^{h} 表示衍生自非氟化单体的单元,

[0111] M^{a} 表示衍生自单体的单元,该单体具有由下式表示的甲硅烷基:

[0112] $\text{Si}(\text{Y}_1)_p(\text{R}^2)_{3-p},$

[0113] 其中:

[0114] Y_1 为选自 $-\text{OR}_2$ 和 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_2$ 组成的组的可水解的基团,其中 R_2 为 1 至 4 个碳原子的低级烷基,

[0115] R^2 为单价烷基或芳基,并且

[0116] p 为 1、2 或 3,

[0117] Q^1 为二价有机连接基,

[0118] j1 为 0 至 20,并且

[0119] k1 为 2 至 20。

[0120] 可用的 M^{h} 单体包括丙烯酸酯,其包括(如)丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丁基丙烯酸酯。

[0121] 可用的 M^{a} 单体包括(如)乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷以及烷氧基硅烷官能化的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,包括(如)甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷。

[0122] 式 (OSi) 的低聚物可以多种方法获得,包括(如)将 3 摩尔的 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 和 1 摩尔的 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 与热引发剂(如 VAZO-67 热引发剂,其可从 DuPont 商购获得)在用氮气脱气的溶剂(例如乙酸乙酯)中在约 70°C 下聚合 10 小时。

[0123] 由式 (1) 表示的添加剂的一个可用的实例为具有下式 (1A') 的添加剂:

[0124] $\text{R}_1-(\text{NHC}(\text{O})\text{X}_1\text{QR}_f^1)_m-(\text{O}-\text{Q}^1-\text{S}-\text{M}_{\text{j1}}^{\text{h}}\text{M}_{\text{k1}}^{\text{a}}\text{X})_n \quad (1A')$

[0125] 其中所有基团都如上述所定义。

[0126] 另外,可以用多种包含其为异氰酸酯反应性的可水解的硅烷基团的化合物取代式 (OSi) 的低聚物的一部分,以制备具有部分衍生自式 (OSi) 的低聚物的可水解的硅烷基团的全氟聚醚聚氨酯。这种化合物的实例包括 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 和 $\text{HN}((\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_2$ 。

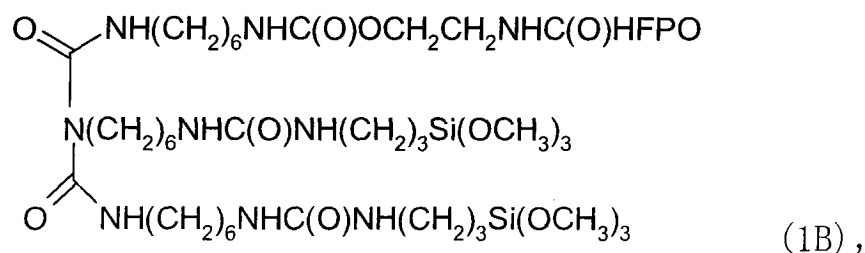
[0127] 一种可用的制备由式 (1) 表示的添加剂的方法包括首先使多异氰酸酯与亲核含

氟化合物（如含全氟聚醚的醇、硫醇或胺）反应，然后再与醇、硫醇或胺官能化硅烷反应，反应通常在非羟基溶剂中并在存在催化剂（例如有机锡化合物）的情况下进行。

[0128] 另一种可用的制备由式 (1) 表示的添加剂的方法包括使多异氰酸酯与醇、硫醇或胺官能化硅烷反应，然后再与亲核含氟化合物反应，反应通常在非羟基溶剂中并在存在催化剂（例如有机锡化合物）的情况下进行。此外，可通过使所有三种组分通常在非羟基溶剂中并在存在催化剂（例如有机锡化合物）的情况下同时反应来制备该添加剂。

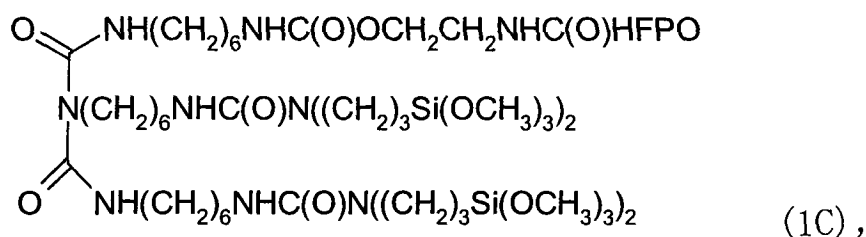
[0129] 由式 (1) 表示的添加剂的另一个实例以结构 (1B) 在下面示出：

[0130]



[0131] 其为 1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 的缩二脲与 1 当量的 HFPO 低聚物阿米酚（如 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{xx}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ，其中 xx 的平均值为约 6.5）反应，然后再与 2 当量的 3-氨基丙基三甲氧基硅烷反应的产物。由式 (1) 表示的添加剂的另一个实例以结构 (1C) 在下面示出：

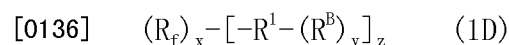
[0132]



[0133] 其为 HDI 的缩二脲与 1 当量的 HFPO 低聚物阿米酚（如 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{xx}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ，其中 xx 的平均值为约 6.5）反应，然后再与 2 当量的双（3-三甲氧基甲硅烷基丙基）胺反应的产物。

[0134] 可用的由式 (1) 表示的添加剂及其制备方法在已公布的并且并入本文中的美国专利申请 No. 2005/0054804A1 (Dams 等人)、No. 2005/0121644A1 (Dams 等人)、No. US 7,097,910 (Moore 等人) 和 No. 2004/014718A1 (Johnson 等人) 中有所公开。

[0135] 由式 (1) 表示的添加剂的另一个实例为包含式 (1D) 的可水解的硅烷基团的全氟聚醚聚氨酯类别。



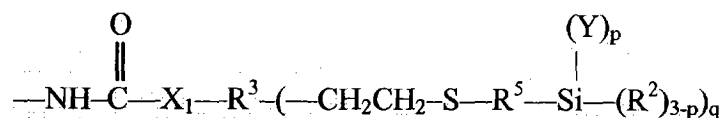
[0137] 其中：

[0138] R_f 为包括全氟氧烷基或全氟氧亚烷基的含氟基团，

[0139] R^1 为具有 $x+y$ 化合价的多异氰酸酯的残基，

[0140] R^B 由下式表示

[0141]



[0142] 其中：

[0143] X_1 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H、芳基或 1 至 4 个碳原子的低级烷基，

[0144] R^3 为包括亚烷基、亚芳基或其组合（如亚烷芳基）的多价基团，亚烷基任选地包含至少一个链中氧原子，

[0145] R^5 为二价亚烷基，该亚烷基任选地包含至少一个链中氧原子，

[0146] Y 为可水解的基团，

[0147] R^2 为单价烷基或芳基，

[0148] p 为 1、2 或 3，并且

[0149] q 为 1 至 6，

[0150] x 和 y 各自独立地至少为 1，并且

[0151] z 至少为 1。

[0152] 式 (1D) 的全氟聚醚聚氨酯部分地衍生自具有异氰酸酯反应性亲核官能团和至少一个烯键式不饱和基团的亲核烯键式不饱和化合物（下文称为“亲核不饱和化合物”）。烯键式不饱和基团可以为乙烯基、烯丙基或烯丙氧基，亲核官能团可以为氨基或羟基。优选的是，烯键式不饱和基团不是乙烯氧基，如 $\text{CH}_2 = \text{CHO}-$ 。优选的是，亲核不饱和化合物为具有羟基和至少两个不饱和基团的多不饱和化合物。这种化合物包括由化学式 (1A) 表示的化合物：

[0153] $\text{HX}_1\text{---R}^3\text{---}(\text{CH} = \text{CH}_2)_q$ (1a)，

[0154] 其中：

[0155] X_1 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H、芳基或 1 至 4 个碳原子的低级烷基，

[0156] R^3 为包括亚烷基、亚芳基或其组合（如亚烷芳基）的多价基团，亚烷基任选地包含至少一个链中氧原子，

[0157] 并且

[0158] q 为 1 至 6，优选地大于 1。

[0159] 所得的亲核多不饱和化合物允许将多个硅烷基团添加到聚氨酯化合物。硅烷基团与 $\text{---NH---C(O)---X}_1\text{---}$ 基团的摩尔比可以大于 1 : 1，或大于 2 : 1。优选的是， $\text{HX}_1\text{---}$ 不直接连接到芳环（例如酚类化合物）。

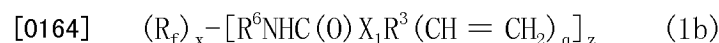
[0160] 由式 (1a) 表示的化合物包括（如）一、二或多不饱和醚封端的多元醇，例如 1, 3-丁二醇、1, 4-丁二醇、1, 6-己二醇、环己烷二甲醇、新戊二醇、己内酯改性的羟基特戊酸新戊二醇酯、二甘醇、双丙甘醇、双酚 A、三羟甲基丙烷、新戊二醇、四甘醇、三环癸烷二甲醇、三甘醇、三丙二醇、甘油、季戊四醇和二戊赤藓醇。

[0161] 可用的亲核不饱和化合物包括（如）羟基烯烃，例如烯丙醇、甲基烯丙醇、烯丙氧基乙醇、2-烯丙氧基甲基丙醇（得自二羟甲基乙烷）和 2, 2-二（烯丙氧基甲基）丁醇（得自三羟甲基丙烷）以及对应的胺类。

[0162] 由式 (1A) 表示的亲核不饱和化合物和亲核含氟化合物可以与多异氰酸酯的异氰酸酯基团反应，以形成具有不饱和侧基的全氟聚醚聚氨酯化合物，其随后可以与硫硅烷反

应,以形成由式 (1D) 表示的化合物。

[0163] 亲核不饱和化合物和亲核含氟化合物与多异氰酸酯的反应产物由通式 (1b) 表示:



[0165] 其中:

[0166] R_f 为包括全氟氧烷基或全氟氧亚烷基的含氟基团,

[0167] R^6 为多异氰酸酯的残基,

[0168] X_1 为 O、S 或 NR, 其中 R 为 H、芳基或 1 至 4 个碳原子的低级烷基,

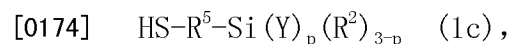
[0169] R^3 为包括亚烷基、亚芳基或其组合 (如亚烷芳基) 的多价基团, 亚烷基任选地包含至少一个链中氧原子,

[0170] x 为 1 或 2,

[0171] z 至少为 1,

[0172] q 为 1 至 6, 优选地为 2 至 5。

[0173] 全氟聚醚聚氨酯化合物部分地包含硫硅烷与由式 (1a) 或式 (1b) 表示的化合物的不饱和基团的自由基型加成反应产物。硫硅烷由式 (1c) 表示:



[0175] 其中:

[0176] R^5 为二价亚烷基, 该亚烷基任选地包含链中氧原子,

[0177] Y 为可水解的基团,

[0178] R^2 为单价烷基或芳基,

[0179] p 为 1、2 或 3, 并且

[0180] Y 表示式 (1c) 中的可水解的基团, 例如卤素离子、 C_1 - C_4 烷氧基、酰氧基或聚氧化亚烷基 (如聚氧乙烯基), 如并入本文中的 US 5, 274, 159 中所公开。 R^2 优选地为不可水解的。

[0181] 硫硅烷可与由式 (1a) 表示的亲核不饱和化合物反应, 以形成加成产物, 其随后可以与多异氰酸酯反应 (在被亲核氟化化合物官能化之前或之后)。或者, 可使由式 (1a) 表示的亲核不饱和化合物首先与多异氰酸酯反应, 以形成由式 (1b) 表示的聚氨酯化合物, 然后进行硫硅烷与聚氨酯化合物的烯键式不饱和侧基的自由基加成。优选的是, 亲核不饱和化合物首先与多异氰酸酯反应 (仍然是在与亲核氟化化合物反应之前或之后), 以形成具有不饱和侧基的聚氨酯化合物, 然后通过自由基加成将硫硅烷添加到其上。

[0182] 可用的硫硅烷包括 (巯甲基) 二甲基乙氧基硅烷、

[0183] (巯甲基) 甲基二乙氧基硅烷、3- 巯丙基甲基二甲氧基硅烷和 3- 巯丙基三乙氧基硅烷。

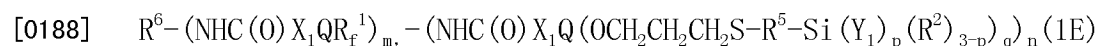
[0184] 将由式 (1c) 表示的巯基硅烷加成到由式 (1a) 或式 (1b) 表示的烯键式不饱和化合物可以通过使用自由基引发剂来实现。可用的自由基引发剂包括无机和有机过氧化物、氢过氧化物、过硫酸盐、偶氮化合物、氧化还原体系 (如 $K_2S_2O_8$ 与 $Na_2S_2O_5$ 的混合物) 和自由基光引发剂, 如 K. K. Dietliker 在 “Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints” (用于涂料、油墨和油漆的 UV 与 EB 配方的化学与工艺), 第 3 卷, 第 276-298 页, SITA Technology Ltd. (London) (1991 年) 中所述的那些, 该文献

并入本文中。可用的实例包括过氧化氢、过硫酸钾、叔丁基氢过氧化物、过氧化苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、异丙基苯氢过氧化物、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、(VAZO 67) 和偶氮二(异丁腈)(AIBN)。技术人员将会认识到,引发剂的选择将取决于具体的反应条件,包括(如)溶剂的选择。

[0185] 硫硅烷的自由基加成可添加到烯键式不饱和基团的最低取代度的碳原子,或可添加到烯键式不饱和基团的较高取代度的碳原子。

[0186] 全氟聚醚聚氨酯化合物可通过将亲核不饱和化合物、含氟亲核化合物和多异氰酸酯化合物混合,然后将硫硅烷自由基加成到不饱和基团来制备。如本领域技术人员应当理解的,混合的顺序或步骤的顺序是非限制性的并可进行修改,以便制备所需的全氟聚醚聚氨酯化合物。在一个实施例中,例如,多异氰酸酯化合物和亲核含氟化合物首先与异氰酸酯基团的某些部分反应,接着亲核不饱和化合物与剩余的异氰酸酯基团的一些部分反应,然后再将硫硅烷自由基加成到不饱和侧基。

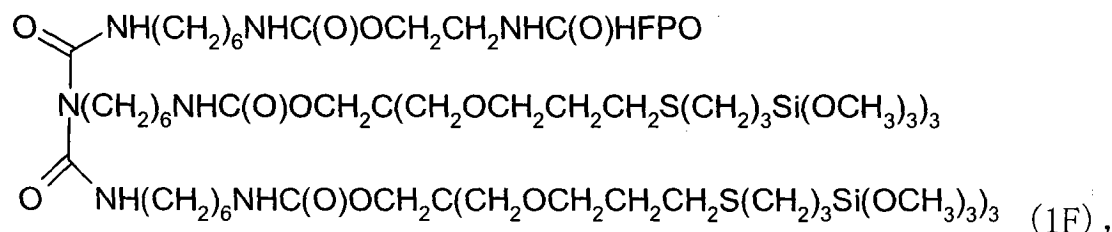
[0187] 由式(1D)表示的可用的添加剂的一个实例以由式(1E)表示的结构在下面示出:



[0189] 其中所有基团都如上述所定义。

[0190] 由式(1D)表示的可用的添加剂的另一个实例以由式(1F)表示的结构在下面示出:

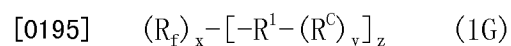
[0191]



[0192] 其可通过以下方法获得:首先使1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的缩二脲与1当量的HFPO低聚物阿米酚(如 $F(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{xx}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,其中 xx 的平均值为约6.5)反应,接着再与季戊四醇三烯丙基醚反应,然后进行 $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 与烯丙基醚的自由基加成。

[0193] 由式(1D)表示的添加剂的其他可用的实例在提交于2006年12月15日并且并入本文中的3M代理人案卷号62784US002、美国临时申请No. 60/870,300中有所公开。

[0194] 由式(1)表示的添加剂的另一个实例包括含有由式(1G)表示的可水解的硅烷基团的全氟聚醚聚氨酯类别:



[0196] 其中:

[0197] R_f 为包括全氟氧烷基或全氟氧亚烷基的含氟基团,

[0198] R^1 为具有 $x+y$ 化合价的多异氰酸酯的残基,

[0199] R^c 为衍生自亲核丙烯酰化合物与氨基硅烷之间的迈克尔反应的含硅烷部分,

[0200] x 和 y 各自独立地至少为1,并且

[0201] z 至少为1。

[0202] 优选的是, R^c 由以下化学式表示:

[0203] $-(\text{NHC}(\text{O})\text{X}_2\text{QX}_1(\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NR}_4\text{R}^3\text{Si}(\text{Y})_p(\text{R}^2)_{3-p})_q)_n$

[0204] 其中： R_4 为 $\text{R}^3\text{Si}(\text{Y})_p(\text{R}^2)_{3-p}$ 或 R^2 ， X_2 为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ ，优选地为 $-\text{O}-$ ，并且所有其他基团都如上述所定义。

[0205] 根据式 (1G) 的可用的添加剂的一个实例为由式 (1H) 表示的添加剂：

[0206] $\text{R}^6-(\text{NHC}(\text{O})\text{X}_1\text{QR}_f^1)_m-(\text{NHC}(\text{O})\text{X}_2\text{QX}_1(\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NR}_4\text{R}^3\text{Si}(\text{Y}_1)_p(\text{R}^2)_{3-p})_q)_n$ (1H)，

[0207] 其中所有基团都如上述所定义。

[0208] 由式 (1G) 表示的添加剂部分地衍生自具有异氰酸酯反应性亲核官能团和至少一个丙烯酰基的亲核丙烯酰化合物（下文中称为“亲核丙烯酰化合物”）。丙烯酰部分可以为丙烯酸酯或丙烯酰胺，亲核官能团可以为氨基或羟基。优选的是，亲核丙烯酰化合物为具有羟基和至少两个丙烯酰基团的聚丙烯酰化合物。

[0209] 这种化合物包括由式 (1I) 表示的那些：

[0210] $\text{HX}_2-\text{R}^3-(\text{X}_1-\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_q$ (1I)，

[0211] 其中：所有基团都如上述所定义。

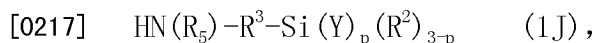
[0212] 所得的多个丙烯酰基团允许将多个硅烷基团加成到聚氨酯化合物。硅烷基团与 $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{X}_1-$ 基团的摩尔比可以大于 1 : 1，或甚至大于 2 : 1。优选的是， H X_1- 不直接连接到芳环，例如不与酚类化合物直接连接。

[0213] 可用的亲核丙烯酰化合物包括（如）丙烯酸酯化合物，其包括（如）：(a) 包含单丙烯酰基的化合物，例如羟乙基丙烯酸酯、甘油单丙烯酸酯、1,3-丁二醇单丙烯酸酯、1,4-丁二醇单丙烯酸酯、1,6-己二醇单丙烯酸酯、烷氧基化的脂族单丙烯酸酯、环己烷二甲醇单丙烯酸酯、烷氧基化的己二醇单丙烯酸酯、烷氧基化的新戊二醇单丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基特戊酸酯单丙烯酸酯、二甘醇单丙烯酸酯、双丙甘醇单丙烯酸酯、乙氧基化的双酚-A 单丙烯酸酯、羟基新戊醛改性的三羟甲基丙烷单丙烯酸酯、新戊二醇单丙烯酸酯、丙氧基化的新戊二醇单丙烯酸酯、四甘醇单丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇单丙烯酸酯、三甘醇单丙烯酸酯以及三丙二醇单丙烯酸酯；(b) 包含多丙烯酰基的化合物，例如甘油二丙烯酸酯、乙氧基化的三丙烯酸酯（如乙氧基化的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯）、季戊四醇三丙烯酸酯、丙氧基化的二丙烯酸酯（如丙氧基化的 (3) 二丙烯酸甘油酯、丙氧基化的 (5.5) 二丙烯酸甘油酯、丙氧基化的 (3) 三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、丙氧基化的 (6) 三羟甲基丙烷二丙烯酸酯）、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯，包含高官能度（甲基）丙烯酰基的化合物例如二-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和五丙烯酸二季戊四醇酯。这种化合物可广泛地得自多个供应商，例如 Sartomer 公司 (Exton, Pennsylvania)、UCB Chemicals Corporation (Smyrna, Georgia) 和 Aldrich Chemical 公司 (Milwaukee, Wisconsin)。额外可用的丙烯酸酯材料包括含有二羟基乙内酰胺部分的聚丙烯酸酯，如 U. S. 4,262,072 (Wendling 等人) 中所述。

[0214] 相对于示例性的亲核丙烯酰化合物，应当理解可以使用对应的丙烯酰胺。指出的羟基还可以用对应的硫醇基取代。

[0215] 由式 (1G) 表示的添加剂部分地包含氨基硅烷与丙烯酰基的迈克尔反应产物。氨基硅烷可与亲核丙烯酰化合物反应，以形成迈克尔加合物，其随后可与多异氰酸酯反应（在被亲核含氟化合物官能化之前或之后）。优选的是，亲核丙烯酰化合物首先与多异氰酸酯反应（仍然是在与亲核含氟化合物反应之前或之后），以形成具有丙烯酰侧基的聚氨酯化合物，然后再通过迈克尔加成将氨基硅烷添加到其上。

[0216] 优选的氨基硅烷可以用通式 (1J) 表示：



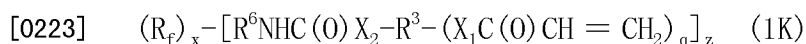
[0218] 其中 R_5 为 $\text{R}^3\text{Si}(\text{Y})_p(\text{R}^2)_{3-p}$ 、H 或 R^2 , p 为 1、2 或 3, 优选地为 3, 并且所有其他基团都如上述所定义。

[0219] 相对于由式 (1J) 表示的氨基硅烷, 应该指出的是, 其中 R_5 为 H 的那些伯胺能够通过迈克尔加成与两个丙烯酰基团反应, 其可以导致由式 (1G) 表示的添加剂发生交联。另外, 伯胺还会与氨基硅烷和丙烯酰基的迈克尔加成竞争。由于这些原因, $\text{R}_5 = \text{H}$ 并非为优选的, 但可以使用 20 摩尔%的这种伯氨基硅烷。

[0220] 一些可用的氨基硅烷在以引用方式并入本文中的美国专利 No. 4, 378, 250 (Treadway 等人) 中有所描述, 并包括 (如) N-甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、2-氨基乙基三乙氧基硅烷、2-氨基乙基三甲氧基硅烷、2-氨基乙基三丁氧基硅烷、2-氨基乙基三丙氧基硅烷、2-氨基乙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三丁氧基硅烷和 3-氨基丙基三丙氧基硅烷。

[0221] 另外可以使用少量 (即小于 20 摩尔%) 的含链中氮原子的氨基硅烷, 包括 (如) 在美国专利 4, 378, 250 (Treadway 等人) 中所述的那些, 该专利以引用方式并入本文中。可用的含链中氮原子的氨基硅烷包括 (如) N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙基三丙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三丙氧基硅烷、N-(3-氨基丙基)-2-氨基乙基三甲氧基硅烷、N-(3-氨基丙基)-2-氨基乙基三乙氧基硅烷以及 N-(3-氨基丙基)-2-氨基乙基三丙氧基硅烷。

[0222] 由式 (1K) 表示的添加剂、由式 (1G) 表示的前体可通过简单地混合亲核丙烯酰化合物、含氟亲核化合物和多异氰酸酯化合物来制备, 其中式 (1K) 为：



[0224] 其中：

[0225] R_f 为包括全氟氧烷基或全氟氧亚烷基的含氟基团，

[0226] R^6 为多异氰酸酯的残基，

[0227] X_2 为 -O- 或 -S-，

[0228] X_1 为 O、S 或 NR, 其中 R 为 H、芳基或 1 至 4 个碳原子的低级烷基，

[0229] R^3 为包括亚烷基、亚芳基或其组合 (如亚烷芳基) 的多价基团, 亚烷基任选地包含至少一个链中氧原子，

[0230] x 为 1 或 2，

[0231] q 为 1 至 6, 并且

[0232] z 至少为 1。

[0233] 然后进行由式 (1J) 表示的氨基硅烷与由式 (1K) 表示的丙烯酰基团的迈克尔加成。混合的顺序或步骤的顺序是非限制性的并可进行修改, 以便制备所需的由式 (1G) 表示的添加剂。

[0234] 在一个优选的实施例中, 多异氰酸酯化合物和由式 (1N) (下文所示) 表示的含氟

亲核化合物首先与异氰酸酯基团的某些部分反应,从而使含氟侧基键合到异氰酸酯官能化的聚氨酯化合物。接着使由式 (1I) 表示的亲核丙烯酸酯化合物与剩余的异氰酸酯基团的某些部分反应,然后再进行由式 (1J) 表示的氨基硅烷与丙烯酸酯侧基的迈克尔加成。

[0235] 通常,将反应性组分和溶剂以迅速连续的方式或作为预制混合物加入干燥的反应釜。得到均匀的混合物或溶液时,可任选地添加催化剂,然后将反应混合物在一定温度下加热并维持足以使反应发生的时间。反应的进程可通过监测 IR 谱中异氰酸酯峰的出现来确定。

[0236] 由式 (1N) (下文所示) 表示的亲核化合物 $R_f^2-[Q(X_1H)_y]_z$ 的用量应足以与约 5 摩尔%至约 50 摩尔%的可用异氰酸酯官能团发生反应。优选的是,使用由式 (1N) 表示的化合物与约 10 摩尔%至约 30 摩尔%的异氰酸酯基团反应。剩余的约 50 摩尔%至约 95 摩尔%或甚至约 70 摩尔%至约 90 摩尔%的异氰酸酯基团通过由式 (1I) 表示的亲核丙烯酸酯化合物官能化,然后进行由式 (1J) 表示的氨基硅烷的迈克尔加成,导致同时具有含氟侧基和可水解的硅烷侧基的聚氨酯化合物。

[0237] 或者,由式 (1J) 表示的氨基硅烷和由式 (1I) 表示的亲核丙烯酸酯化合物可以预先反应,以形成由式 (1L) 表示的迈克尔加合物:

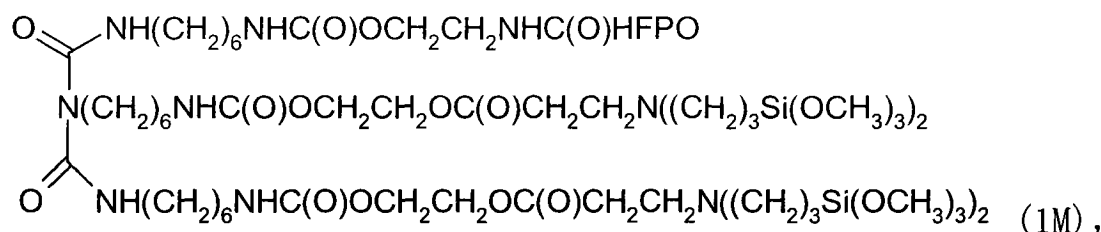


[0239] 其中所有基团都如上述所定义。

[0240] 由式 (1L) 表示的该迈克尔加合物 (其中基团如上述所定义) 与多异氰酸酯化合物和由式 (1N) 表示的含氟亲核化合物反应所得的产物的剩余异氰酸酯基团反应。通过 IR 分析,与式 (1G) 相对应的含氟聚氨酯通常基本上无剩余的异氰酸酯基团。

[0241] 由式 (1G) 表示的添加剂的另一个实例以结构 (1M) 在下面示出:

[0242]



[0243] 其为以下反应的产物: HDI 的缩二脲与 1 当量的 HFPO 低聚物阿米酚 (如 $F(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{xx}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 xx 的平均值为约 6.5) 反应,接着与 2 当量的羟乙基丙烯酸酯反应,然后是丙烯酸酯基团与双 (3-三甲氧基甲硅烷基丙基) 胺的迈克尔反应。

[0244] 由式 (1G) 表示的添加剂的其他可用的实例在提交于 2006 年 12 月 20 日并且并入本文中的 3M 代理人案卷号为 62752US002 的美国临时申请 No. 60/871,034 中有所公开。

[0245] 尽管氨基硅烷与丙烯酸酯基的迈克尔加成不需要添加催化剂,但适用于迈克尔反应的催化剂包括碱,其共轭酸优选地具有 12 与 14 之间的 pK_a 值。碱优选地为有机碱。这种碱的实例包括 1,4-二氢吡啶、甲基二苯基磷烷、甲基二-对甲苯基磷烷、2-烯丙基-N-烷基咪唑啉、四-叔丁基氢氧化铵、DBU (1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一-7-烯) 和 DBN (1,5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬-5-烯)、甲醇钾、甲醇钠和氢氧化钠。优选的催化剂为 DBU 和四甲基胍。根据固体的重量计,迈克尔加成反应中催化剂的用量优选地为约 0.05 重量%至约 2 重量%,或甚至约 0.1 重量%至约 1.0 重量%。

[0246] 可用于制备由式 (1) 至式 (1H) 和式 (1M) 表示的添加剂的多异氰酸酯化合物包含附接到多价有机基团 (R^1)、(R_1) 或 (R^6) 的异氰酸酯自由基, 多价有机基团可包括多价脂族、脂环族或芳族部分, 或附接到缩二脲、异氰脲酸酯或脲二酮的多价脂族、脂环族或芳族部分及其混合物。优选的多官能异氰酸酯化合物包含平均至少两个异氰酸酯 ($-NCO$) 自由基。包含至少两个 $-NCO$ 自由基的化合物优选地包含 $-NCO$ 自由基附接到其上的二价和三价脂族、脂环族、芳脂族或芳族基团。脂族二价或三价基团为优选的。

[0247] 合适的多异氰酸酯化合物的代表性实例包括如本文所定义的多异氰酸酯化合物的异氰酸酯官能化衍生物。可用的异氰酸酯官能化衍生物包括 (如) 异氰酸酯化合物的脲、缩二脲、脲基甲酸酯、二聚物和三聚物 (例如脲二酮和异氰脲酸酯) 及其混合物。可单独地或以至少两种的混合物的形式使用任何合适的有机多异氰酸酯, 包括 (如) 脂族、脂环族、芳脂族和芳族多异氰酸酯。

[0248] 合适的芳族多异氰酸酯化合物包括 (如) 2,4- 甲苯二异氰酸酯 (TDI)、2,6- 甲苯二异氰酸酯、TDI 与三羟甲基丙烷的加合物 (可以商品名 DESMODUR CB 从 Bayer Corporation (Pittsburgh, Pa.) 商购获得)、TDI 的异氰脲酸酯三聚物 (可以商品名 DESMODURIL 从 Bayer Corporation (Pittsburgh, Pa.) 商购获得)、二苯甲烷 4,4'- 二异氰酸酯 (MDI)、二苯甲烷 2,4'- 二异氰酸酯、1,5- 萘二异氰酸酯、1,4- 亚苯基二异氰酸酯、1,3- 亚苯基二异氰酸酯、1- 甲氧基 -2,4- 亚苯基二异氰酸酯、1- 氯苯基 -2,4- 二异氰酸酯及其混合物。

[0249] 可用的脂环族多异氰酸酯化合物的实例包括二环己基甲烷二异氰酸酯 (H_{12} MDI) (其可以商品名 DESMODUR 从 Bayer Corporation 商购获得)、4,4'- 异丙基 - 双 (环己基异氰酸酯)、异佛乐酮二异氰酸酯 (IPDI)、环丁烷 -1,3- 二异氰酸酯、环己烷 1,3- 二异氰酸酯、环己烷 1,4- 二异氰酸酯 (CHDI)、1,4- 环己烷二 (亚甲基异氰酸酯) (BDI)、二聚酸二异氰酸酯 (可得自 Bayer Corporation)、1,3- 双 (二异氰酸根合甲基) 环己烷 (H_6 XDI)、3- 二异氰酸根合甲基 -3,5,5- 三甲基环己基异氰酸酯及其混合物。

[0250] 可用的脂族多异氰酸酯化合物的实例包括四亚甲基 1,4- 二异氰酸酯、六亚甲基 1,4- 二异氰酸酯、六亚甲基 1,6- 二异氰酸酯 (HDI)、亚辛基 1,8- 二异氰酸酯、1,12- 二异氰酸根合十二烷、2,2,4- 三甲基 - 六亚甲基二异氰酸酯 (TMDI)、2- 甲基 -1,5- 亚戊基二异氰酸酯、二聚二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的脲、六亚甲基 1,6- 二异氰酸酯 (HDI) 的缩二脲 (如可以商品名 DESMODURN-100 和 N-3200 从 Bayer Corporation 商购获得)、HDI 的异氰脲酸酯 (可以商品名 DESMODUR N-3300 和 DESMODUR N-3600 从 Bayer Corporation 商购获得)、HDI 的异氰脲酸酯与 HDI 的脲二酮的共混物 (可以商品名 DESMODUR N-3400 从 Bayer Corporation 商购获得) 及其混合物。

[0251] 可用的芳脂族多异氰酸酯的实例包括间 - 四甲基苯二甲基二异氰酸酯 (m-TMXDI)、对 - 四甲基苯二甲基二异氰酸酯 (p-TMXDI)、1,4- 苯二甲基二异氰酸酯 (XDI)、1,3- 苯二甲基二异氰酸酯、对 - (1- 异氰酸根乙基) 苯基异氰酸酯、间 - (3- 异氰酸根丁基) 苯基异氰酸酯、4- (2- 异氰酸根环己基 - 甲基) 苯基异氰酸酯及其混合物。

[0252] 优选的多异氰酸酯包括 (如) 四亚甲基 1,4- 二异氰酸酯、六亚甲基 1,4- 二异氰酸酯、六亚甲基 1,6- 二异氰酸酯 (HDI)、亚辛基 1,8- 二异氰酸酯、1,12- 二异氰酸根合十二烷及其混合物。

[0253] 包含用上述优选的多异氰酸酯制备的化合物或低聚物的式 (1) 至式 (1H) 和式 (1M) 的添加剂可以提供较高的水接触角和十六烷接触角, 其通常预示着良好的斥水性和拒油性。

[0254] 式 (1) 至式 (1H) 和式 (1M) 的添加剂部分地包含具有单官能或双官能全氟化基团的含氟化合物与至少一个亲核、异氰酸酯反应性官能团的反应产物。这种化合物包括由式 (1N) 表示的那些:

[0255] $R_f^2 - [Q(X_1H)_y]_z$ (1N)

[0256] 其中 R_f^2 为单价全氟氧烷基 (其中 z 为 1) 或二价全氟氧亚烷基 (其中 z 为 2), 并且所有其他基团都如上述所定义。

[0257] 可用的全氟氧烷基和全氟氧亚烷基 R_f^2 对应于式 (10):

[0258] $W - R_f^3 - O - R_f^4 - (R_f^5)_{q1} -$ (10)

[0259] 其中:

[0260] 对于单价全氟氧烷基而言, W 为 F, 对于二价全氟氧亚烷基而言, W 为开放的化合价 (“-”),

[0261] R_f^3 表示全氟亚烷基,

[0262] R_f^4 表示由具有 1、2、3 或 4 个碳原子的全氟亚烷基氧基团或这种全氟亚烷基氧基团的混合物组成的全氟亚烷基氧基团,

[0263] R_f^5 表示全氟亚烷基, 并且

[0264] $q1$ 为 0 或 1。

[0265] 式 (10) 中的全氟亚烷基 R_f^3 和 R_f^5 可为直链或支链的, 并可包含 1 至 10 个碳原子, 或甚至 1 至 6 个碳原子。可用的单价全氟烷基的一个实例为 $CF_3 - CF_2 - CF_2 -$ 。可用的二价全氟亚烷基的实例包括 $-CF_2 - CF_2 - CF_2 -$ 、 $-CF_2 -$ 和 $-CF(CF_3)CF_2 -$ 。

[0266] 全氟亚烷基氧基团 R_f^4 可包含相同的全氟亚烷基氧单元, 或不同的全氟亚烷基氧单元的混合物。当全氟亚烷基氧基团包含不同的全氟亚烷基氧单元时, 这些单元可以无规构型、交替构型或以嵌段的形式存在。全氟亚烷基氧基团的可用的实例包括

[0267] $-[CF_2 - CF_2 - O]_r -$ 、 $-[CF(CF_3) - CF_2 - O]_s -$ 、 $-[CF_2CF_2 - O]_r - [CF_2O]_t -$ 、 $-[CF_2CF_2CF_2CF_2 - O]_u$ 以及 $-[CF_2 - CF_2 - O]_r - [CF(CF_3) - CF_2 - O]_s -$, 其中 r 、 s 、 t 和 u 中的每一个都为 1 至 50 或甚至 2 至 25 的整数。优选的对应于式 (10) 的全氟氧烷基为 $CF_3 - CF_2 - CF_2 - O - [CF(CF_3) - CF_2O]_s - CF(CF_3)CF_2 -$, 其中 s 为 2 至 25 的整数。

[0268] 全氟氧烷基和全氟氧亚烷基化合物可通过六氟环氧丙烷的低聚反应获得, 该反应导致末端碳酰氟基团。可以通过本领域的技术人员熟知的反应将碳酰氟转变成酸、酯或醇。然后可以根据已知的步骤使碳酰氟或由其衍生的酸、酯或醇进一步反应, 以引入所需的异氰酸酯反应性基团。

[0269] 相对于式 (1)、式 (1D) 和式 (1G), 其中 y 或 z 为 1, 设想的是含氟单官能化合物, 优选地为一元醇和单胺。可用的含氟单官能化合物的代表性实例包括 $C_3F_7C(O)N(H)CH_2CH_2OH$ 、 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_{1-36}CF(CF_3)CH_2OH$ 和 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_{1-36}CF(CF_3)C(O)N(H)CH_2CH_2OH$ 及其混合物。如果需要, 可以用其他异氰酸酯反应性官能团取代示出的那些。

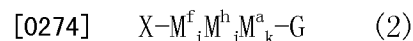
[0270] 相对于式 (1)、式 (1D) 和式 (1G), 其中 y 或 z 为 2, 氟化多元醇为优选的。合适的氟化多元醇的代表性实例包括 $CF_3CF_2(OCF_2CF_2)_3OCF_2C(O)N(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2OH$ 、FOMBLIN Z

DOLHOCH₂CF₂O(CF₂O)₈₋₁₂(CF₂CF₂O)₈₋₁₂CF₂CH₂OH(其可从Solvay-Solexis(Milan, Italy)商购获得)、HOCH₂CF(CF₃)O(CF(CF₃)CF₂O)₁₋₃₆CF(CF₃)CH₂OH以及HOCH₂CH₂N(H)C(O)CF(CF₃)O(CF(CF₃)CF₂O)₁₋₃₆CF(CF₃)C(O)N(H)CH₂CH₂OH。

[0271] 根据反应条件(如反应温度和/或所用多异氰酸酯的类型和量),根据反应混合物的重量计,可以使用不大于约0.5重量%、约0.00005重量%至约0.5重量%或甚至约0.02重量%至0.1重量%的催化剂,以实现与异氰酸酯的缩合反应。通常,如果亲核基团为胺基,则催化剂是不必要的。

[0272] 合适的催化剂包括(如)叔胺和锡化合物。可用的锡化合物的实例包括二价和四价锡盐,例如辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二-2-乙基己酸二丁基锡和氧化二丁基锡。可用的叔胺化合物的实例包括三乙基胺、三丁基胺、三乙烯二胺、三丙胺、双(二甲基氨基乙基)醚、吗啉化合物(例如乙基吗啉和2,2'-二吗啉基二乙基醚)、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(其实例可以商品名DABCO得自Aldrich Chemical Co.(Milwaukee, Wisconsin))以及1,8-二氮杂双环[5.4.0.]十一碳-7-烯(其实例可以商品名DBU得自Aldrich Chemical Co.)。锡化合物为优选的。如果使用酸催化剂,则优选的是要在反应后从产物中将其移除或中和。

[0273] 包含至少一个全氟聚醚部分和至少一个可水解的硅烷基团的丙烯酸酯聚合物的可用的添加剂包括由式(2)表示的丙烯酸酯聚合物类别:



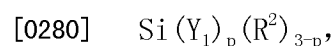
[0275] 其中:

[0276] X表示引发剂的残基或氢,

[0277] M^f表示衍生自氟化单体的单元,

[0278] M^h表示衍生自非氟化单体的单元,

[0279] M^a表示具有由以下化学式表示的甲硅烷基的单元:



[0281] 其中:

[0282] Y₁为选自由-OR₂和-OC(O)R₂组成的组的可水解的基团,其中R₂为1至4个碳原子的低级烷基,

[0283] R²为单价烷基或芳基,并且

[0284] p为1、2或3,

[0285] G为包含链转移剂的残基的单价有机基团,

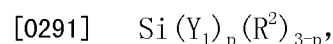
[0286] i表示1至100的值,

[0287] j表示0至100的值,

[0288] k表示0至100的值,并且

[0289] i+j+k至少为2,前提条件是满足以下条件中的至少一个:

[0290] a)G为包含由以下化学式表示的甲硅烷基的单价有机基团



[0292] 其中:

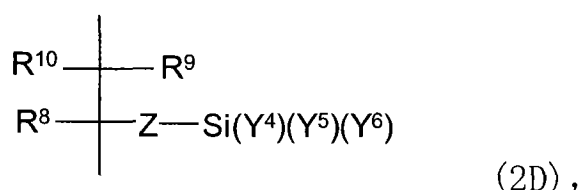
[0293] Y₁为选自由-OR₂和-OC(O)R₂的可水解的基团,其中R₂为1至4个碳原子的低级烷基,

- [0294] R^2 为单价烷基或芳基, 并且
- [0295] p 为 1、2 或 3, 以及
- [0296] $b)k$ 至少为 1。
- [0297] 在一些实施例中, G 对应于式 (2A) :
- [0298] $-SQ^1T^2C(O)NHQ^5Si(Y^1)(Y^2)(Y^3)-$ (2A),
- [0299] 其中 :
- [0300] Q^1 和 Q^5 各自独立地表示有机二价连接基,
- [0301] T^2 表示 O 或 NR , 其中 R 为氢、芳基或 C_1-C_4 烷基, 并且
- [0302] Y^1 、 Y^2 和 Y^3 各自独立地表示烷基、芳基或可水解的基团, 其中 Y^1 、
- [0303] Y^2 和 Y^3 中的至少一个表示可水解的基团。
- [0304] 含氟硅烷的单元 M^f 通常衍生自对应于式 (2B) 的含氟单体
- [0305] R^f-Q-E^1 (2B),
- [0306] 其中 :
- [0307] R_f 为包括全氟氧烷基或全氟氧亚烷基的含氟基团,
- [0308] Q 独立地为化合价至少为 2 的连接基, 并且
- [0309] E^1 表示自由基聚合型基团。
- [0310] 合适的含氟单体的实例包括 :
- [0311] $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_uCF(CF_3)CH_2OC(O)CH=CH_2$ 、
- [0312] $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_uCF(CF_3)CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 、
- [0313] $CH_2=CHC(O)OCH_2CF_2(OCF_2)_u(OCF_2CF_2)_vOCF_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ 以及
- [0314] $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CF_2(OCF_2)_u(OCF_2CF_2)_vOCF_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$, 其中 u 和 v 独立地为 1 至 50。
- [0315] 含氟硅烷的单元 M^h (当提供时) 通常衍生自非氟化单体, 优选地为由聚合型基团和烃部分组成的单体。包含烃的单体是熟知的并且通常可以商购获得。可用的含烃单体包括根据式 (2C) 的那些单体 :
- [0316] $R^h-(Q^6)_s-E^3$ (2C),
- [0317] 其中 :
- [0318] R^h 表示烃基,
- [0319] Q^6 为二价连接基,
- [0320] s 为 0 或 1, 并且
- [0321] E^3 为自由基聚合型基团。
- [0322] 可用的连接基 Q^6 的示例性实例包括氧基、羰基、碳酰氧基、碳酰氨基、磺酰氨基、氧亚烷基和聚(氧亚烷基)。可自其衍生单元 M^h 的非氟化单体的示例性实例包括一般类别的能够自由基聚合的烯键化合物, 包括(例如)烯丙基酯(如烯丙基乙酸酯和烯丙基庚酸酯)、烷基乙烯基醚和烷基烯丙基醚(如十六烷基乙烯基醚、乙烯基十二烷基醚、2-氯乙基乙烯基醚和乙基乙烯基醚)、不饱和酸, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -氯丙烯酸、巴豆酸、马来酸、延胡索酸、衣康酸以及它们的酸酐和它们的酯, 例如乙烯基、烯丙基、甲基、丁基、异丁基、己基、庚基、2-乙基己基、环己基、月桂、硬脂基和异冰片基, 以及烷氧基乙基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、 α - β 不饱和腈, 例如丙烯腈、甲基丙烯腈和 2-氯丙烯腈、2-氰乙基丙烯酸

酯和烷基氰基丙烯酸酯、 α - β -不饱和羧酸衍生物,例如烯丙醇、烯丙基乙醇酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、*n*-二异丙基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、*N,N*-二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、*N,n*-丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯、*N*-叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯、苯乙烯及其衍生物,例如甲苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和 α -氰甲基苯乙烯、低级烯属烃类,其可包含卤素,例如乙烯、丙烯、异丁烯、3-氯-1-异丁烯、丁二烯和异戊二烯、氯和二氯丁二烯及2,5-二甲基-1,5-己二烯,以及烯丙基或乙烯基卤化物,例如乙烯基和偏二氯乙烯。优选的非氟化单体包括含烃基的单体,例如甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸丁酯、*N*-羟甲基丙烯酰胺、异丁烯酸异丁酯、丙烯酸乙基己酯和乙基己基甲基丙烯酸酯、氯乙烯和偏二氯乙烯。

[0323] 含氟硅烷通常还包含具有甲硅烷基的单元 M^a ,其中甲硅烷基具有至少一个可水解的基团。可用的 M^a 单元的示例性实例包括对应于通式 (2D) 的那些单元:

[0324]



[0325] 其中:

[0326] R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地表示氢、烷基(如甲基和乙基)、卤素或芳基,

[0327] Z 表示有机二价连接基,并且

[0328] Y^4 、 Y^5 和 Y^6 独立地表示烷基、芳基或可水解的基团。

[0329] 根据式 (2D) 的可用单体的实例包括乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷以及烷氧基硅烷官能化丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷。

[0330] 可通过氟化单体与可选地非氟化单体和包含甲硅烷基的单体在存在链转移剂的情况下的自由基聚合反应制备含氟硅烷。可使用自由基引发剂引发聚合反应或低聚反应。合适的自由基引发剂包括(如)偶氮化合物(例如偶氮二异丁腈(AIBN)和偶氮-2-氰基戊酸)、氢过氧化物(如异丙基苯、叔丁基和叔戊基氢过氧化物、二烷基过氧化物,例如二叔丁基过氧化物和二异丙基过氧化物)、过氧化酯,例如过氧化苯甲酸叔丁酯和邻苯二甲酸二叔丁基过氧酯、二酰基过氧化物,例如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰。

[0331] 可以在适用于有机自由基反应的任何溶剂中进行低聚反应。反应物可以任何适合的浓度存在于溶剂中,包括(如)根据反应混合物的总重量计,约5重量%至约90重量%。合适的溶剂包括(如)脂族烃和脂环烃(如,己烷、庚烷、环己烷)、芳族溶剂(如,苯、甲苯、二甲苯)、醚(如,二乙醚、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二异丙基醚)、酯(如,乙酸乙酯、乙酸丁酯)、醇(如,乙醇、异丙醇)、酮(如,丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮)、亚砷(如,二甲基亚砷)、酰胺(如,*N,N*-二甲基甲酰胺、*N,N*-二甲基乙酰胺)、卤代溶剂例如甲基氯仿、FREON 113、三氯乙烯、 α , α , α -三氟甲苯及其混合物。

[0332] 低聚反应可在适用于进行有机自由基反应的任何温度下进行。根据对例如试剂的溶解度、对于具体引发剂的使用所需的温度、所需分子量等的考虑,可很容易地选择使用的具体温度和溶剂。虽然列举适用于所有引发剂和所有溶剂的具体温度是不实际的,但一般

来讲适合的温度为从约 30℃至约 200℃。

[0333] 在存在链转移剂的情况下制备含氟低聚物。合适的链转移剂包含(如)羟基、氨基、巯基和卤素基团。链转移剂可包含这种羟基、氨基、巯基和卤素基团中的至少两个。可用于制备含氟低聚物的链转移剂的示例性实例包括 2- 巯基乙醇、3- 巯基 -2- 丁醇、3- 巯基 -2- 丙醇、3- 巯基 -1- 丙醇、3- 巯基 -1, 2- 丙二醇、2- 巯基 - 乙胺、二(2- 巯基乙基)硫化物、辛硫醇和十二硫醇。

[0334] 在一个可用的实施例中,低聚反应中使用了包含具有至少一个可水解的基团的甲硅烷基的链转移剂,以生成含氟低聚物。可用的包含这种甲硅烷基的链转移剂包括由式 (2E) 表示的链转移剂:

[0335] $\text{HLSi}(Y^1)(Y^2)(Y^3)$ (2E),

[0336] 其中:

[0337] L 表示二价连接基,并且

[0338] Y^1 、 Y^2 和 Y^3 各自独立地表示烷基,优选地为 C_1 - C_8 烷基,例如甲基、乙基和丙基;包括环烷基的烷基,例如环己基和环戊基;芳基,例如苯基、烷芳基、芳烷基;以及可水解的基团,例如卤素或烷氧基,例如甲氧基、乙氧基或芳氧基,其中 Y^1 、 Y^2 和 Y^3 中的至少一个表示可水解的基团。

[0339] 可使用单一的链转移剂或不同链转移剂的混合物。可用的链转移剂为 2- 巯基乙醇、辛硫醇和 3- 巯丙基三甲氧基硅烷。链转移剂优选地以足够控制低聚物中聚合单体单元的数量并且以足够获得低聚含氟化合物硅烷的所需分子量的量存在。对每当量的单体(包括氟化和非氟化单体)而言,链转移剂的用量通常为约 0.05 当量至约 0.5 当量,优选地为约 0.25 当量。可用的市售的链转移剂的一个实例为得自 Sigma-Aldrich Chemical 公司(Milwaukee, Wisconsin) 的 A-160HS $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。

[0340] 可与单体或链转移剂中包含的官能团反应的合适化合物包括根据下式 (2F) 的化合物:

[0341] $\text{A-Q}^5\text{-Si}(Y^1)(Y^2)(Y^3)$ (2F)

[0342] 其中:

[0343] A 表示能够与单体或链转移剂中包含的官能团发生缩合反应的官能团,特别是能够与羟基或氨基官能化低聚物进行缩合的官能团(A 的实例包括异氰酸酯或环氧基团),

[0344] Q^5 表示有机二价连接基,并且

[0345] Y^1 、 Y^2 和 Y^3 为如上述所定义。

[0346] 有机二价连接基 Q^5 优选地包含 1 至约 20 个碳原子。 Q^5 可任选地包括含氧、氮或硫的基团或其组合。合适的连接基 Q^5 的示例性实例包括直链、支链和环状亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、氧亚烷基、羰基氧亚烷基、羧基亚烷基、羧基酰胺基亚烷基、尿烷基亚烷基、亚脲基亚烷基及其组合。优选的连接基包括亚烷基、氧亚烷基和羰基氧亚烷基。

[0347] 根据式 (2F) 的可用化合物的实例包括 3- 异氰酸丙基三甲氧基硅烷和 3- 环氧基丙基三甲氧基硅烷。当使用随后与具有根据式 (2F) (其中 A 为异氰酸根基团) 的化合物发生反应的羟基或氨基官能化的链转移剂时,所得的含氟化合物中的单价有机基团 G 通常可以用下式 (2H) 表示。

[0348] $-\text{SQ}^1\text{T}^2\text{C}(\text{O})\text{NHQ}^5\text{Si}(Y^1)(Y^2)(Y^3)$ (2H)

[0349] 其中：

[0350] Q^1 、 Q^5 、 Y^1 、 Y^2 和 Y^3 为如上述所定义，并且

[0351] T^2 表示 O 或 NR，其中 R 为氢、芳基或 C_1 - C_4 烷基。

[0352] 根据式 (2) 的其他可用的添加剂及其制备方法在（例如）并入文本中的美国专利 7,166,329 中有所描述。

[0353] 适用于硬涂层组合物的其他可用的组合物和添加剂在并入本文中的美国专利 No. 7,097,910、美国专利公开 No. 2004/0147188-A1、No. 2005/0121644-A1 和 No. 2006/0216524-A1 以及美国专利 No. 60/871,034 和 No. 60/870,300 中有所公开。

[0354] 尽管本发明人不希望受理论约束，但据信由式 (1) 和式 (2) 表示的添加剂可与其本身以及基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物发生缩合反应，通过其可水解的“Y”基团的水解或取代以形成交联硅氧烷层。在本上下文中，“硅氧烷”是指由式 (1) 和式 (2) 表示的化合物附接到其上的 $-Si-O-Si-$ 结构单元。在存在水的情况下，“Y”基团会发生水解形成“ $Si-OH$ ”基团，并进一步缩合成硅氧烷。如果基底具有能与可水解的或已水解的硅烷基团反应的官能度，如玻璃表面的情况，那么添加剂、基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物及其组合另外可以与该表面形成共价键。

[0355] 通过包含由式 (1) 和式 (2) 表示的添加剂的硬涂层组合物制备的硬涂层包含：由式 (1) 和式 (2) 表示的添加剂本身，以及硅氧烷衍生物。硅氧烷衍生物的形成来源有：由式 (1) 和式 (2) 表示的添加剂本身、基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物、以及由式 (1) 和式 (2) 表示的添加剂与基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物的组合。硬涂层还可包含未反应的或未缩合的“ $Si-Y$ ”基团、非硅烷材料（例如低聚全氟氧烷基一氢化物）、起始物质、全氟氧烷基醇、酯及其组合。

[0356] 硅倍半氧烷

[0357] 可用的基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物包括（如）三烷氧基硅烷（或其水解产物）与胶态二氧化硅的缩合物；由式 $R^{12}_2Si(OR^{13})_2$ 表示的二有机氧硅烷（或其水解产物）、三烷氧基硅烷（或其水解产物）与胶态二氧化硅的共缩物；及其混合物。缩合物和共缩物由式 $R^{12}SiO_{3/2}$ 表示，其中每一个 R^{12} 为具有 1 至 6 个碳原子的烷基或为芳基， R^{13} 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基。制备基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物的可用的方法包括烷氧基硅烷在存在胶态二氧化硅分散体的情况下在水与醇类溶剂的混合物中水解。胶态二氧化硅分散体优选地具有 5nm 至 150nm 或甚至 10nm 至 30nm 的粒度。可用的胶态二氧化硅分散体可以多种商品名从 E. I. duPont 和 NalcoChemical 商购获得，包括商品名 LUDOX，得自 E. I. duPont de Nemours and Co., Inc. (Wilmington, Delaware)，以及商品名 NALCO，得自 NalcoChemical Co. (Oak Brook, Illinois)。可用的硅倍半氧烷可用多种技术制备，包括并入本文中的美国专利 No. 3,986,997 (Clark)、No. 4,624,870 (Anthony) 和 No. 5,411,807 (Patel 等人) 中所所述的技术。根据硬涂层组合物的总固体重量计，基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物在硬涂层组合物中以约 90 重量%至约 99.9 重量%的量存在。

[0358] 制备基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物的另一种可用的方法包括将可水解的硅烷添加到胶态二氧化硅分散体、水和任选的材料（如表面活性剂和有机水混溶性溶剂）的混合物中，同时在酸性或碱性条件下搅拌混合物。可添加的硅烷的准确量取决于取代基 R，以及是使用阴离子表面活性剂还是阳离子表面活性剂。其中单元可以嵌段或无规分布的形式

存在的硅倍半氧烷的共缩物由同时发生的硅烷的水解形成。根据基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物的固体重量计,四有机硅烷(包括例如四烷氧基硅烷及其水解产物(如由式 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 表示的四烷氧基硅烷及其低聚物))的含量小于10重量%、小于5重量%或甚至小于约2重量%。水解完成后,可以用额外的溶剂稀释产物,并可以加入添加剂。合适的添加剂包括(如)UV吸收剂、缓冲剂(如甲基三乙酰氧基硅烷(如,用于由碱性胶态二氧化硅制备的基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物))、抗氧化剂、固化催化剂(如,胺羧化物例如乙胺羧酸酯,和季铵羧化物例如苄基三甲基醋酸铵)及其组合。

[0359] 可用于制备基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物的硅烷包括(如)甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三异丙氧基氧硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、2-乙基丁基三乙氧基硅烷、2-乙基丁氧基三乙氧基硅烷及其组合。

[0360] 任选的添加剂

[0361] 硬涂层组合物可以任选地包含其他添加剂,包括例如溶剂(即有机溶剂)、水和酸。在一些实施例中,硬涂层组合物包含添加剂和溶剂的混合物。尤其可用的溶剂包括(如)有机溶剂,其包括(如)醇(如甲醇、乙醇、异丙醇和双丙酮醇)、甲苯、酮(如甲基乙基酮)、酯、二醇醚、酰胺、烃、氢氟烃、氢氟醚、氯代烃、氯碳化合物、醚(例如四氢呋喃)、水及其混合物。另外可以添加三烷氧基硅烷例如甲基三甲氧基硅烷,和四烷氧基硅烷例如四乙氧基硅烷。

[0362] 硬涂层组合物可以多种形式存在,包括(如)添加剂和基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物的溶剂性或水性悬浮液、分散体和溶液。此外,可在与基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物混合之前或之后将添加剂溶解、悬浮或分散在多种溶剂中。根据组合物的总重量计,可用的溶剂溶液形式的硬涂层组合物包含约0.1重量%至约50重量%或甚至不大于约90重量%的溶剂。根据固体的总重量计,硬涂层组合物优选地包含约0.1重量%至约10重量%、约0.1重量%至约5重量%或甚至约0.2重量%至约1重量%的添加剂。

[0363] 为了便于制备和节约成本,可在使用之前通过稀释本文所公开的添加剂中的至少一种的浓缩物立刻制备硬涂层组合物。浓缩物通常包括添加剂的有机溶剂中的浓缩溶液。浓缩物优选地能稳定几周、至少1个月或甚至至少3个月。添加剂中的多种在有机溶剂中可容易地以高浓度溶解。然后可在使用之前将稀释的浓缩物与基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物混合。

[0364] 使用方法

[0365] 硬涂层组合物适用于包括使基底与硬涂层组合物接触的涂覆方法,其中硬涂层组合物包含添加剂、基于硅倍半氧烷的硬涂层组合物、溶剂以及任选的水和酸。在一个实施例中,方法包括将基底与包含添加剂和溶剂的硬涂层组合物接触,随后再将基底与酸的水溶液接触。

[0366] 可以用任何合适的方法或技术以任何合适的形式(包括连续层或不连续层)将硬涂层组合物涂覆到基底,该方法或技术包括(如)喷涂、刷涂、涂抹、刮涂、凹口涂布、逆转辊涂布、凹版涂布、浸泡、浸涂、刮棒涂布、流涂、旋涂及其组合。所得的硬涂层同样可以多种形式存在,包括(如)连续层或不连续层(如,以图案、点、条纹和漩涡的形式),并可为设置在彼此顶部的多层的结果。相对于没有硬涂层的基底表面而言,所得的硬涂层相对耐用、更耐

污染并且较易清洁。

[0367] 可以任何厚度涂覆硬涂层组合物,从而得到所需的斥水性、拒油性、抗染色和耐脏性。硬涂层优选地以不会显著改变基础基底的外观和光学特性的量存在于基底上。通常,如果硬涂层组合物要作为唯一的硬涂层使用,那么干燥固化涂层的厚度为 1 微米至 100 微米、1 微米至 10 微米或甚至 2 微米至 5 微米。如果作为至少两层(如,该至少两层可以为彼此相同或不同以及硬涂层组合物相同或不同的组合物)的顶层涂覆硬涂层组合物,那么可以薄得多的层涂覆硬涂层顶层。这种硬涂层顶层干燥时的厚度可以为(如)20 埃至 1 微米,或甚至 40 纳米至 100 纳米。硬涂层的可用的总厚度(其包括多层涂层中的所有层)可为任何合适的厚度,包括(如)约 1 微米至约 5 微米。

[0368] 可将硬涂层组合物涂覆在基底(如透镜(如塑料或玻璃))上并至少部分地固化(如干燥、交联及其组合),从而得到涂布制品。通常至少部分地移除(如使用鼓风烘箱、通过在高温下蒸发、通过在环境温度下蒸发及其组合)存在的任何可选的溶剂,然后至少部分地固化组合物,以形成耐用涂层。

[0369] 优选的涂覆硬涂层组合物的方法包括浸涂。可在室温(通常约 20°C 至约 25°C)下将要涂覆的基底与硬涂层组合物接触。或者,可将硬涂层组合物涂敷到已在高温(包括例如 60°C 至 150°C)下预热的基底。这是工业制备尤为关注的,其中可将基底在生产末端处的烘箱之后立即进行处理。涂覆之后,可在环境温度或高温(包括如约 40°C 至约 300°C)下对处理过的基底进行干燥和固化,并维持一段足以干燥的时间。该方法另外可能需要抛光步骤。

[0370] 另外可将硬涂层组合物涂覆在基底(如透镜、塑料基底或玻璃基底)的涂底漆的表面上。合适的底漆组合物的实例包括聚(甲基丙烯酸甲酯)底漆,其实例可以商品名 SHC401 系列从 General Electric 公司的 Silicone 部门(现为 Momentive Performance Materials, Inc. (Friendly, West Virginia))商购获得。其他可用的底漆组合物及其制备方法在并入本文中的美国专利 No. 5,041,313 (Patel) 中有所描述。底漆层的形式可为连续层或不连续层(如,以图案、点、条纹和漩涡形式)、单层、设置在彼此顶部的多个底漆层及其组合。

[0371] 现在通过以下实例对本发明进行描述。除非另外相反地指明,否则所有重量都根据重量%计。

[0372] 实例

[0373] 测试方法

[0374] 核磁共振 (NMR)

[0375] ^1H 和 ^{19}F NMR 光谱分析在 Varian UNITYplus 400 傅里叶变换核磁共振光度计(得自 Varian NMR Instruments (Palo Alto, CA))上进行。

[0376] 红外光谱 (IR)

[0377] 红外光谱分析在 Thermo-Nicolet, Avatar 370 FTIR(得自 Thermo Electron Corporation (Waltham, MA))上进行。

[0378] 斥墨性测试

[0379] 该测试用于测量聚碳酸酯板上的涂层的斥墨性。如上所述制备涂布的聚碳酸酯板。用 Sharpie 记号笔(得自 Sanford, Bellwood, IL)在涂布的聚碳酸酯板表面上画一条

线。对样品的外观和排斥黑色 Sharpie 记号笔的能力进行评级。

[0380]

斥墨性测试等级	
等级	说明
1	油墨结成不连续的半球状液滴
2	油墨结成不连续的细长液滴
3	油墨线变窄并为不连续的
4	油墨线为连续的且未变窄

[0381] 斥墨性耐久性测试

[0382] 用改进的振荡砂法 (ASTM F 735-94) 测量涂布的聚碳酸酯板斥墨性的耐久性。用乙烯基胶带和橡皮筋将涂布的聚碳酸酯板 (即, 如上所述制备的试验样品) 固定到内径为 87mm 的 VWR 36318-860 广口瓶 (VWR Bristol, CT) 上, 广口瓶中装有 50g 未使用的 20-30 目的 Ottawa 砂 (VWR, Bristol, CT)。将广口瓶放入 VWR DS-500E 摇床 (VWR Bristol, CT) 中, 使包含试验样品的一侧位于底部。以 225rpm 的振荡速率运转摇床 10 分钟。10 分钟结束后, 取出聚碳酸酯板, 用 Sharpie 永久记号笔在与砂接触的整个表面上画一条线。测量 87mm 油墨线未成珠部分的正规化 (%) 长度, 并记为斥墨性损失百分比。记录的数据为三次独立测试的平均值。

[0383] Taber 雾度测试

[0384] 该测试在如上所述的涂布的聚碳酸酯板上进行。测试工序为工序号 CET-APRS-STP-0316 (修订版 1.1, 2005 年 10 月 24 日, 由 National Institute of Occupational Safety and Health 制定)。雾度平均增加值小于 4% 是所需的。

[0385] 色斑清洁度测试

[0386] 该测试在如上所述的涂布的聚碳酸酯板上进行。测试工序为 ASTM D6578-00, “Standard Practice for Determination of Graffiti Resistance” (耐涂写性测定的标准实施规程)。该标准具有以下用油漆和溶剂基油墨染色后的除尘度等级。

[0387]

色斑清洁度	
等级	可采用以下物质进行清洁
1	干的棉布
2	1% 含水洗涤剂溶液
3	柑橘类清洁剂
4	异丙醇
5	MEK
NC	不可清洁
R	排斥

[0388] 钢丝棉耐久性测试

[0389] 通过使用能够在薄膜表面上振荡粘附在触笔上的钢丝棉片的机械设备, 在涂层方向的幅材横向上测试涂布并固化的聚碳酸酯板 (如上所述进行制备) 的耐磨性。触笔

以 90mm 的扫描宽度、315mm/s (3.5 次擦拭 / 秒) 的速率振荡, 其中一次“擦拭”定义为单程 90mm。触笔具有直径为 3.2cm 的平坦、圆柱形基部几何形状。其被设计为可允许附加额外的重量, 以增加钢丝棉垂直于薄膜表面所施加的力。以 500g 负荷擦拭 25 次测试样品。编号为 #0000 的钢丝棉片为“Magic Sand-Sanding Sheets”(HutProducts, Fulton, Missouri)。编号 #0000 具有相当于 600-1200 目砂纸的指定粒度。从砂片上冲切 3.2cm 的钢丝棉盘, 并用 3M Brand ScotchPermanent Adhesive Transfer (3M 牌 Scotch 永久性可转移粘合胶带) (3M (St. Paul, Minnesota)) 粘附到 3.2cm 的触笔基部。在通过钢丝棉磨损后, 测量磨损痕迹上的接触角, 以及未受钢丝棉痕迹影响 (即钢丝棉测试之前) 的邻近磨损痕迹的板区域上的接触角。用下文所述的“测量接触角的方法”测量接触角。除非另外指明, 否则记录的数据为在三个板上测得的平均值。在每一个板上滴三个液滴。测量每一滴右侧和左侧的接触角。

[0390] 测量接触角的方法

[0391] 用少量异丙醇对其上具有硬涂层的聚碳酸酯基底进行预处理, 允许该异丙醇在测量与表面的接触角之前蒸发。独立地使用可直接使用的试剂级正十六烷和通过过滤系统 (Millipore Corporation (Billerica, MA)) 过滤的去离子水在视频接触角分析仪 (产品编号 VCA2500XE, 得自 ASTProducts (Billerica, MA)) 上进行测量。对于静态接触角的测量而言, 液滴体积为 5 微升 (μL)。除非另外指明, 否则记录的值至少为三滴正十六烷和三滴水的测量值的平均值。在液滴的右侧和左侧均进行测量。

[0392] 耐溶剂性测试

[0393] 向四个腔室各注入不同的溶剂: 乙醇、异丙醇、甲苯和 MEK。将如上所述制备的板放入所有四个腔室中 60 秒。记录观察到的情况, 例如分层、裂纹、变色以及涂层中的任何其他变化。然后, 将每一个板放入溶剂室内保持额外的 300 秒。记录所有观察到的情况。

[0394] 材料

[0395] 六亚甲基二异氰酸酯缩二脲 (DESMODUR N100 或 DESN100) (BayerPolymers LLC (Pittsburgh, Pennsylvania))

[0396] 六亚甲基二异氰酸酯异氰脲酸酯 (DESMODUR N3300 或 DESN3300) (Bayer Polymers LLC (Pittsburgh, Pennsylvania))

[0397] 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 98% (MW = 222.29) (Sigma-Aldrich (Milwaukee, Wisconsin))

[0398] $\text{HFPO-C(O)N(H)CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{HFPO-C(O)N(H)CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CMe=CH}_2$ (HFPO-MAr, 平均分子量 1344) 通过与名称为“Fluorochemical Composition Comprising a Fluorinated Polymer and Treatment of a Fibrous Substrate Therewith” (包含氟化聚合物的含氟化合物组合物及其纤维底物的处理)

[0399] 的美国专利公开 No. 2004-0077775 中所述工序相似的工序制备 SR444C 季戊四醇三丙烯酸酯 (PET₃A) (Sartomer 公司 (Warrington, Pennsylvania))

[0400] SHP 401 聚 (甲基丙烯酸甲酯) 底漆 (Momentive Performance Materials, Inc. (Waterford, New York))

[0401] SHC 1200 甲基硅倍半氧烷硬涂层溶液 (Momentive Performance Materials, Inc.)

[0402] N-甲基氨丙基三甲氧基硅烷 (MAPTMS) (Union Carbide Chemicals and Plastics

Co. (Danbury, Connecticut))

[0403] A-174 甲基丙烯酸酯基氧丙基三甲氧基硅烷 (Sigma-Aldrich (Milwaukee, Wisconsin))

[0404] Silquest A-1170 双(丙基-3-三甲氧基硅烷)胺 ($\text{HN}((\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_2$) (Momentive Performance Materials, Inc. (Friendly, West Virginia))

[0405] 氨丙基三甲氧基硅烷 (APTMS), $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, (Sigma-Aldrich)

[0406] 羟乙基丙烯酸酯 (HEA) (Sigma-Aldrich)

[0407] 二丁基锡二月桂酸酯 (DBTDL) (Sigma-Aldrich)

[0408] Silquest A-160 巯丙基三甲氧基硅烷 ($\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) (Momentive Performance Materials)

[0409] 70% 技术等级溶液形式的季戊四醇三烯丙基醚 (Sigma-Aldrich)

[0410] GE LEXAN101 聚碳酸酯 (Mount Vernon (Indiana)) 板 (由 Minnesota Mold & Engineering (Vadnais Heights, Minnesota) 模制)。

[0411] DABCO 33LV 1,4-二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷 (Air Product and Chemicals, Inc. (Allentown, Pennsylvania))

[0412] VAZO 672,2'-偶氮二(2-甲基丁腈) (E. I. DuPont de Nemours & Co. (Wilmington, Delaware))

[0413] MeFBSE ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 大致根据美国专利 No. 6,664,354 (Savu 等人) 的实例 2、A 部分中所述的工序制备。

[0414] 甲基异丁基酮 (MIBK) (Burdick & Jackson (Muskegon, Michigan))

[0415] 四氢呋喃 (THF) (EMD Chemicals (Gibbstown, New Jersey))

[0416] 乙酸乙酯 (EtOAc) (EMD Chemicals (Gibbstown, New Jersey))

[0417] 甲乙酮 (MEK) (EMD Chemicals (Gibbstown, New Jersey))

[0418] 硫代乙醇 (Sigma-Aldrich (Milwaukee, Wisconsin))

[0419] NOVEC HFE-7100, $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ (3M, St. Paul, MN)

[0420] 丁基化羟基甲苯 (BHT) (Sigma-Aldrich)

[0421] 制备例和实例对应于所用的含氟化合物硅烷聚氨酯。实例 (涂布的板) 可以用不同量的相同制备例制备。

[0422] 当提供时, 制备例 1-19 的标题中确定的比率根据摩尔计, 而制备例 20-23 的标题中确定的比率根据重量计。

[0423] 制备例 1

[0424] 全氟聚醚聚氨酯硅烷 DESN100/0.10HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OH/0.90APTMS 的制备

[0425] 在配有磁性搅棒的 100mL 圆底烧瓶中加入 6.25g (0.0327 当量, 1.00 摩尔份数) DESN100、17.69g 四氢呋喃 (THF) 和 0.00079g 的 DBTDL (50ppm, 以要加入的总固体量计, 以含 10% 的 DBTDL 固体的甲基乙基酮溶液加入), 在氮气气氛下放入 55°C 的油浴中。通过滴液漏斗在约 10 分钟内向反应物中加入 4.30g (0.0033 当量, 分子量 1314, 0.10 摩尔份数) HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OH。HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OH 滴加结束后两小时, 用滴液漏斗在约 15 分钟内将 5.28g (0.0295 当量, 0.90 摩尔份数, 179.3 分子量) APTMS 滴加到反应物中。APTMS 滴加结束后两小时, FTIR 显示在 2265cm⁻¹ 处不存在异氰酸酯峰。通过加入 0.47g 的 THF 将

反应物调成 50% 的固体, 然后通过加入 21.11g 异丙醇稀释成 30% 的固体。

[0426] 通过制备例 1 中所用的方法, 使用表 1 中所列的相对摩尔份数的成分制备 50% 固体含量的全氟聚醚聚氨酯硅烷 2、全氟聚醚聚氨酯硅烷 3 和全氟聚醚聚氨酯硅烷 4, 然后用异丙醇稀释成 30% 的固体。

[0427]

制备例编号	摩尔份数 Des N100	摩尔份数 HFPOC(O)NHCH ₂ CH ₂ OH	摩尔份数 H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃
2	1.0	0.15	0.85
			摩尔份数 HN((CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃) ₂
3	1.0	0.15	0.85
			摩尔份数 HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃
4	1.0	0.15	0.85

[0428]

[0429] 制备例 5

[0430] 将 30g (0.15 当量) 异氰酸酯 DESMODUR N3300A、40.3g (0.03 摩尔) HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OH、43.8g 溶液、31g (0.12 摩尔) 季戊四醇三烯丙基醚和 445g 的 MIBK 加入 1L 烧瓶中。将混合物在搅拌下加热至 80℃, 形成溶液。用 N₂ 将溶液吹扫 1 分钟, 并加入 DBTDL 和 DABCO 33LV 各三滴。然后将所得的溶液加热至 110℃ 保持 15 小时。15 小时结束后, 样品的 IR 光谱没有与 NCO 基团相对应的峰。然后使溶液冷却至 70℃, 加入 70.7g (0.36 摩尔) 硫丙基三甲氧基硅烷。用 N₂ 将溶液吹扫 3 分钟, 然后加入 0.7g 的 VAZO 67, 再将溶液在 70℃ 下加热 16 小时。在该周期后, 如样品的 IR 光谱所确定, 无剩余的烯丙基。含氟化合物聚氨酯硅烷产物为 28% 固体含量的金色溶液。

[0431] 制备例 6

[0432] 将 30g (0.15 当量) 异氰酸酯 DESMODUR N3300A、40.3g (0.03 摩尔) HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OH、10.7g (0.03 摩尔) MeFBSE、33g 溶液、23g (0.09 摩尔) 季戊四醇三烯丙基醚和 445g 的 MIBK 加入 1L 烧瓶中。将混合物在搅拌下加热至 80℃, 形成溶液。用 N₂ 将溶液吹扫 1 分钟, 并加入 DBTDL 和 DABCO 33LV 各三滴。将所得的溶液加热至 110℃ 保持 15 小时。15 小时结束后, 样品的 IR 光谱没有与 NCO 基团相对应的峰。然后使溶液冷却至 70℃, 并加入 53g (0.26 摩尔) 硫丙基三甲氧基硅烷。用 N₂ 将所得的溶液吹扫 3 分钟, 并加入 0.7g 的 VAZO 67, 然后将溶液在 70℃ 下加热 16 小时。在该周期之后, 如样品的 IR 光谱所确定, 没有剩余的烯丙基。含氟化合物聚氨酯硅烷产物为 25% 固体含量的金色溶液。

[0433] 制备例 7

[0434] 将 28.6g (0.15 当量) 异氰酸酯 DESMODUR N100、40.3g (0.03 摩尔) HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OH、43.8g 溶液、31g (0.12 摩尔) 季戊四醇三烯丙基醚和 445g 的 MIBK 加入 1L 烧瓶

中。将混合物在搅拌下加热至 80℃,形成溶液。用 N₂ 将溶液吹扫 1 分钟,并加入 DBTDL 和 DABCO 33LV 各三滴。将所得的溶液加热至 110℃保持 15 小时。15 小时结束后,样品的 IR 光谱没有与 NCO 基团相对应的峰。然后使溶液冷却至 70℃,并加入 70.7g(0.36 摩尔) 疏丙基三甲氧基硅烷。用 N₂ 将所得的溶液吹扫 3 分钟,并加入 0.7g 的 VAZO 67,然后将溶液在 70℃下加热 16 小时。在该周期之后,如样品的 IR 光谱所确定,没有剩余的烯丙基。含氟化合物聚氨酯硅烷产物为 27.2%固体含量的金色溶液。

[0435] 制备例 8

[0436] 将 28.6g(0.15 当量) 异氰酸酯 DESMODUR N100、40.3g(0.03 摩尔) HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OH、10.7g(0.03 摩尔) MeFBSE、33g 溶液、23g(0.09 摩尔) 季戊四醇三烯丙基醚和 445g 的 MIBK 加入 1L 烧瓶中。将混合物在搅拌下加热至 80℃,形成溶液。用 N₂ 将溶液吹扫 1 分钟,并加入 DBTDL 和 DABCO 33LV 各三滴。将所得的溶液加热至 110℃保持 15 小时。15 小时结束后,样品的 IR 光谱没有与 NCO 基团相对应的峰。然后使溶液冷却至 70℃,并加入 53g(0.26 摩尔) 疏丙基三甲氧基硅烷。用 N₂ 将所得的溶液吹扫 3 分钟,并加入 0.7g 的 VAZO 67,然后将溶液在 70℃下加热 16 小时。在该周期之后,如样品的 IR 光谱所确定,没有剩余的烯丙基。含氟化合物聚氨酯硅烷产物为 25.6%固体含量的金色溶液。

[0437] 制备例 9

[0438] a) [DESN100/0.15HFPOC(O)N(H)CH₂CH₂OH/0.90HEA] 中间体的制备

[0439] 在配有搅棒的 200mL 圆底烧瓶中加入 12.5g(0.0654 当量,1.0 摩尔份数,191.0 异氰酸酯当量) DESN100、1.6mg(50ppm,相对于固体) DBTDL、0.05g 的 BHT 和 32.24g 的 THF,以形成混合物。将烧瓶放入 55℃浴中,并通过恒压滴液漏斗在 10 分钟内将 12.90g(0.0098 当量,0.15 摩尔份数,1314 分子量) HFPOC(O)N(H)CH₂CH₂OH 加入混合物中。在滴加完成后两小时,加入 6.84g(0.0589 当量,0.90 摩尔份数) 羟乙基丙烯酸酯,并使混合物过夜反应。过夜反应后,样品的 IR 光谱在 2265cm⁻¹ 处没有与 NCO 基团相对应的峰。通过加入 5.48g 的 THF 稀释反应产物,将其组成调至 50%的固体。

[0440] b) 全氟聚醚聚氨酯硅烷的制备

[0441] 将 5g(0.004565 摩尔丙烯酸酯官能团) 上述 a) 中制备的中间体加入配有磁性搅棒的 25mL 圆底烧瓶中。将烧瓶放入油浴中,并将烧瓶的内容物置于氮气气氛下。在室温下将 1.56g(0.004565 摩尔) 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺滴加到烧瓶中。在室温下将反应混合物搅拌 15 分钟,然后加热至 55℃保持 4 小时。通过 ¹H NMR 光谱中丙烯酸酯峰的消失确定反应结束。涂覆之前,将产物在氮气气氛下加入琥珀色瓶并保存在冰箱中。

[0442] 制备例 10

[0443] a) [DESN100/0.30 HFPOC(O)N(H)CH₂CH₂OH/0.75HEA] 中间体的制备

[0444] 在配有搅棒的 200mL 圆底烧瓶中加入 12.5g(0.0654 当量,1.0 摩尔份数) DESN100、1.6mg 的 DBTDL、0.05g 的 BHT 和 44.0g 的 THF。将烧瓶放入 55℃浴中,通过恒压滴液漏斗在 10 分钟内将 25.80g(0.0196 当量,0.30 摩尔份数,1314 分子量) HFPOC(O)N(H)CH₂CH₂OH 加入烧瓶中。在滴加完成后两小时,加入 5.70g(0.0491 当量,0.75 摩尔份数) 羟乙基丙烯酸酯,并使混合物过夜反应。过夜反应后,样品的 IR 光谱在 2265cm⁻¹ 处没有与 NCO 基团相对应的峰。通过加入 11.44g 的 THF 稀释反应产物,将其组成调至 50%的固体。

[0445] b) 全氟聚醚聚氨酯硅烷的制备

[0446] 将 5g (0.00278 摩尔丙烯酸酯官能团) 上述 a) 中制备的中间体加入配有磁性搅棒的 25mL 圆底烧瓶中。将烧瓶放入油浴中, 并将烧瓶的内容物置于氮气气氛下。在室温下将 0.9493g (0.00278 摩尔) 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺滴加到烧瓶中。在室温下将反应混合物搅拌 15 分钟, 然后加热至 55°C 保持 4 小时。通过 ^1H NMR 光谱中丙烯酸酯峰的消失确定反应结束。涂覆之前, 将产物在氮气气氛下加入琥珀色瓶并保存在冰箱中。

[0447] 制备例 11

[0448] a) [DESN100/0.50HFPOC(O)N(H)CH₂CH₂OH/0.55HEA] 中间体的制备

[0449] 在配有搅棒的 200mL 圆底烧瓶中加入 12.5g (0.0654 当量, 1.0 摩尔份数) DESN100、1.6mg 的 DBTDL、0.05g 的 BHT 和 59.88g 的 THF。将烧瓶放入 55°C 浴中, 通过恒压滴液漏斗在 10 分钟内将 43.0g (0.0327 当量, 0.50 摩尔份数, 1314 分子量) HFPOC(O)N(H)CH₂CH₂OH 加入烧瓶中。在滴加完成后两小时, 加入 4.18g (0.0360 当量, 0.55 摩尔份数) 羟乙基丙烯酸酯, 并使混合物过夜反应。过夜反应后, 样品的 IR 光谱在 2265cm⁻¹ 处没有与 NCO 基团相对应的峰。通过加入 29.62g 的 THF 稀释反应产物, 将其组成调至 50% 的固体。

[0450] b) 全氟聚醚聚氨酯硅烷的制备

[0451] 将 5g (0.0015 摩尔丙烯酸酯官能团) 上述 a) 中制备的中间体加入配有磁性搅棒的 25mL 圆底烧瓶中。将烧瓶放入油浴中, 并将烧瓶的内容物置于氮气气氛下。在室温下将 0.5138g (0.0015 摩尔) 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺滴加到烧瓶中。在室温下将反应混合物搅拌 15 分钟, 然后加热至 55°C 保持 4 小时。通过 ^1H NMR 光谱中丙烯酸酯峰的消失确定反应结束。涂覆之前, 将产物在氮气气氛下加入琥珀色瓶并保存在冰箱中。

[0452] 制备例 12

[0453] a) [DESN100/75% HEA/15% PET3A/15% HFPOC(O)NHCH₂CH₂OH] 中间体的制备

[0454] 在配有搅棒的 200mL 圆底烧瓶中加入 12.5g (0.0654 当量, 1.0 摩尔份数) DESN100、1.6mg 的 DBTDL、0.05g 的 BHT 和 35.24g 的 THF。将烧瓶放入 55°C 浴中, 通过恒压滴液漏斗在 10 分钟内将 12.9g (0.0098 当量, 0.15 摩尔份数, 1314 分子量) HFPOC(O)N(H)CH₂CH₂OH 加入烧瓶中。在滴加完成后两小时, 将 4.13g (0.0098 当量, 0.15 摩尔份数) PET₃A 加入混合物中。添加完成后两小时, 加入 5.70g (0.0491 当量, 0.75 摩尔份数) 羟乙基丙烯酸酯, 并使混合物过夜反应。过夜反应后, 样品的 IR 光谱在 2265cm⁻¹ 处没有与 NCO 基团相对应的峰。通过加入 5.48g 的 THF 稀释反应产物, 将其组成调至 50% 的固体。

[0455] b) 全氟聚醚聚氨酯硅烷的制备

[0456] 将 35.24g (0.046* 摩尔丙烯酸酯官能团) 上述 12a) 中制备的中间体加入配有磁性搅棒的 100mL 圆底烧瓶中。将烧瓶放入油浴中, 并将烧瓶的内容物置于氮气气氛下。在室温下将 15.77g (1.417 当量, 0.046 摩尔份数) 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺滴加到烧瓶中。在室温下将反应混合物搅拌 15 分钟, 然后加热至 55°C 保持 4 小时。通过 ^1H NMR 光谱中丙烯酸酯峰的消失确定反应结束。涂覆之前, 将产物在氮气气氛下加入琥珀色瓶并保存在冰箱中。

[0457] * 所用的双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺的当量数的确定方法如下: 首先假设所用的 420.940H 当量的 PET₃A 为 70% 季戊四醇三丙烯酸酯 (298/421.4) 和 30% 季戊四醇四丙烯酸酯。其次, 通过计算以下公式确定每摩尔 OH 当量中存在的丙烯酸酯部分的数量: [(组分中存在的丙烯酸酯部分的数量) (全部物质的羟基当量) (全部物质的组分比

例)的所有组分的总和]/组分的分子量。例如,季戊四醇三丙烯酸酯在公式中的值为: $[(3)*(420.94)*(0.7)/(298)]+[(4)*(420.94)*(0.3)/352]=4.40$ 。因此,来自制备例 12a) 中的 PET₃A 和 HEA 的丙烯酸酯的当量数为 $(0.0098*4.40)+(0.0491)=0.0922$ 。由于溶液的一半用于制备例 12b), 因此反应物中丙烯酸酯的摩尔数为 0.046。制备例 13、制备例 14b) 和制备例 15 进行了类似的计算。

[0458] 制备例 13

[0459] 全氟聚醚聚氨酯硅烷的制备

[0460] 将 35.24g (0.046 摩尔丙烯酸酯官能团) 上述制备例 12a) 中制备的中间体加入配有磁性搅棒的 100mL 圆底烧瓶中。将烧瓶放入油浴中, 并将烧瓶的内容物置于氮气气氛下。在室温下将 8.92g (0.046 当量*, 1.417 比率) MAPTMS 滴加到烧瓶中。在室温下将反应混合物搅拌 15 分钟, 然后加热至 55℃ 保持 4 小时。通过 ¹H NMR 光谱中丙烯酸酯峰的消失确定反应结束。涂覆之前, 将产物在氮气气氛下加入琥珀色瓶并保存在冰箱中。

[0461] 制备例 14

[0462] a) [DESN100/60% HEA/30% PET3A/15% HFPOC(O)NHCH₂CH₂OH] 中间体的制备

[0463] 在配有搅棒的 200mL 圆底烧瓶中加入 12.5g (0.0654 当量, 1.0 摩尔份数) DESN100、1.6mg 的 DBTDL、0.05g 的 BHT 和 35.24g 的 THF。将烧瓶放入 55℃ 浴中, 通过恒压滴液漏斗在 10 分钟内将 12.9g (0.0098 当量, 0.15 摩尔份数, 1314 分子量) HFPOC(O)N(H)CH₂CH₂OH 加入混合物中。在滴加完成后两小时, 将 8.26g (0.0196 当量, 0.30 摩尔份数) PET₃ 加入混合物中。添加完成后两小时, 加入 4.56g (0.0393 当量, 0.6 摩尔份数) 羟乙基丙烯酸酯, 并使混合物过夜反应。过夜反应后, 样品的 IR 光谱在 2265cm⁻¹ 处没有与 NCO 基团相对应的峰。通过加入 5.48g 的 THF 稀释反应产物, 将其组成调至 50% 的固体。

[0464] b) 全氟聚醚聚氨酯硅烷的制备

[0465] 将 38.23g (0.063 摩尔丙烯酸酯官能团) 上述 a) 中制备的中间体加入配有磁性搅棒的 100mL 圆底烧瓶中。将烧瓶放入油浴中, 并将烧瓶的内容物置于氮气气氛下。在室温下将 21.49g (0.063 当量, 1.927 摩尔份数) 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺滴加到烧瓶中。在室温下将反应混合物搅拌 15 分钟, 然后加热至 55℃ 保持 4 小时。通过 ¹H NMR 光谱中丙烯酸酯峰的消失确定反应结束。涂覆之前, 将产物在氮气气氛下加入琥珀色瓶并保存在冰箱中。

[0466] 制备例 15

[0467] 全氟聚醚聚氨酯硅烷的制备

[0468] 将 38.23g (0.063 摩尔丙烯酸酯官能团) 如上述制备例 14a) 中所述制备的中间体加入配有磁性搅棒的 100mL 圆底烧瓶中。将烧瓶放入油浴中, 并将烧瓶的内容物置于氮气气氛下。在室温下将 12.16g (0.63 当量, 1.927 摩尔份数) MAPTMS 滴加到烧瓶中。在室温下将反应混合物搅拌 15 分钟, 然后加热至 55℃ 保持 4 小时。通过 ¹H NMR 光谱中丙烯酸酯峰的消失确定反应结束。涂覆之前, 将产物在氮气气氛下加入琥珀色瓶并保存在冰箱中。

[0469] 低聚硅烷 (OSi-1)H(A-174)₃-SCH₂CH₂OH (平均分子量=822) 的合成:

[0470] 在 200mL 瓶中加入 14.90g 的 A-174 (分子量=248.4, 60 毫摩尔)、1.56g 的 HSCH₂CH₂OH (分子量=78, 20 毫摩尔)、38.4g 的 EtOAc 和 0.3g 的 VAZO-67。用氮气鼓泡 1 分钟后, 将密封的瓶放入 70℃ 油浴中在磁力搅拌下加热 24 小时, 得到 30% 固体含量的澄清

溶液。根据 FTIR 分析,未观察到 $\text{CH}_2 = \text{CMeC}(\text{O}) -$ 信号,表明低聚反应完成。

[0471] 低聚硅烷 (OSi-2)

[0472] $\text{H}(\text{A}-174)_4(\text{ODA})_{0.7}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (平均分子量 = 1294) 的合成:

[0473] 在 200mL 瓶中加入 39.74g 的 A-174 (分子量 = 248.4, 160 毫摩尔)、8.70g 丙烯酸十八烷基酯 (ODA) (分子量 = 324, 26.8 毫摩尔)、3.12g 的 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (分子量 = 78, 40 毫摩尔)、103.3g 的 EtOAc 和 10g 的 VAZO-67。用氮气鼓泡 1 分钟后,将密封的瓶放入 70℃ 油浴中在磁力搅拌下加热 10 小时。再加入 0.70g 的 VAZO-67,使低聚反应继续进行 14 小时,得到 33% 固体含量的澄清溶液。根据 FTIR 分析,未观察到 $\text{CH}_2 = \text{CMeC}(\text{O}) -$ 信号,表明低聚反应完成。

[0474] 制备例 16

[0475] 全氟聚醚聚氨酯硅烷 DESN100/0.33 HFPOC(O)N(H) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ /0.33OSi-1/0.33APTMS 的制备

[0476] 在 200mL 瓶中加入 5.73g 的 DESN100 (EW = 190, 30 毫摩尔)、13.14g HFPOC(O)N(H) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (分子量 = 1314, 10 毫摩尔)、27.4g 的 30% 的 OSi-1 (8.22g 固体, 10 毫摩尔)、49.5g 的 EtOAc 溶剂和 5 滴 DBTDL 催化剂。将密封的瓶放入 70℃ 油浴中在磁力搅拌下加热 4 小时。然后,在室温下加入 2.21g 的 APTMS (10 毫摩尔),混合物在室温下反应 0.5 小时,然后在 70℃ 下再反应 4 小时。得到 30% 固体含量的澄清溶液。根据 FTIR 分析,未观察到未反应的 -NCO 信号,表明反应完成。

[0477] 制备例 17

[0478] 全氟聚醚聚氨酯硅烷 DESN3300/0.33 HFPOC(O)N(H) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ /0.33OSi-1/0.33APTMS

[0479] 制备例 17 通过与制备例 16 相似的工序制备,不同的是使用 5.76g 的 DESN3300,而不是 DESN100。

[0480] 制备例 18

[0481] 全氟聚醚聚氨酯硅烷 DESN100/0.33 HFPOC(O)N(H) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ /0.66OSi-2

[0482] 在 200mL 瓶中加入 2.93g 的 DESN100 (EW = 190, 15.34 毫当量)、6.71g 的 HFPOC(O)N(H) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (分子量 = 1314, 5.1 毫当量)、38.90g 的 33% 固体含量的 OSi-2 (12.99g 固体, 10 毫当量 OH)、22.5g 的 EtOAc 溶剂和 4 滴 DBTDL 催化剂。将密封的瓶放入 70℃ 油浴中在磁力搅拌下加热 8 小时。根据 FTIR 分析,未观察到未反应的 -NCO 信号,表明反应完成。

[0483] 制备例 19

[0484] 全氟聚醚聚氨酯硅烷: DESN100/0.23 HFPOC(O)N(H) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ /0.75OSi-2

[0485] 在 200mL 瓶中加入 2.55g 的 DESN100 (EW = 190, 13.35 毫当量 NCO)、4.20g 的 HFPOC(O)N(H) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (分子量 = 1344, 3.12 毫当量)、38.90g 的 33% 固体含量的 OSi-2 (12.99g 固体, 10 毫当量 OH)、20g 的 EtOAc 溶剂和 4 滴 DBTDL 催化剂。将密封的瓶放入 70℃ 油浴中在磁力搅拌下加热 8 小时。根据 FTIR 分析,未观察到未反应的 -NCO 信号,表明反应完成。

[0486] 制备例 20

[0487] 全氟聚醚丙烯酸酯硅烷 (重量比) 1.0 HFPOC(O)N(H) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ /9.0A-174/0.2A-160

[0488] 在 100mL 瓶中加入 1.0g 的 $\text{HFPOC(O)N(H)CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH(CH}_3\text{)=CH}_2$ (分子量约为 1344, 0.744 毫摩尔)、9.0g 的 A-174 (分子量 = 248, 36.3 毫摩尔)、0.2g 的 A-160 (分子量 = 198, 1.02 毫摩尔)、30g 的 MEK 和 0.2g 的 VAZO-67。将氮气流穿过溶液鼓泡 1 分钟,然后将瓶在 70℃下加热 24 小时。

[0489] 制备例 21

[0490] 全氟聚醚丙烯酸酯硅烷 (重量比) 2.0HFPOC(O)N(H)CH₂CH₂OC(O)CH(CH₃)=CH₂/8.0A-174/0.2A-160

[0491] 在 100mL 瓶中加入 2.0g 的 $\text{HFPOC(O)N(H)CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH(CH}_3\text{)=CH}_2$ (分子量约为 1344, 1.48 毫摩尔)、8.0g 的 A-174 (分子量 = 248, 32.2 毫摩尔)、0.2g 的 A-160 (分子量 = 198, 1.02 毫摩尔)、30g 的 MEK 和 0.2g 的 VAZO-67。将氮气流穿过溶液鼓泡 1 分钟,然后将瓶在 70℃下加热 24 小时。

[0492] 制备例 22

[0493] 全氟聚醚丙烯酸酯硅烷 (重量比) 4.0HFPOC(O)N(H)CH₂CH₂OC(O)CH(CH₃)=CH₂/6.0A-174/0.2A-160

[0494] 在 100mL 瓶中加入 4.0g 的 $\text{HFPOC(O)N(H)CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH(CH}_3\text{)=CH}_2$ (分子量约为 1344, 2.97 毫摩尔)、6.0g 的 A-174 (分子量 = 248, 24.2 毫摩尔)、0.2g 的 A-160 (分子量 = 198, 1.02 毫摩尔)、30g 的 MEK 和 0.2g 的 VAZO-67。将氮气流穿过溶液鼓泡 1 分钟,然后将瓶在 70℃下加热 24 小时。

[0495] 制备例 23

[0496] 全氟聚醚丙烯酸酯硅烷 (重量比) 6.0HFPOC(O)N(H)CH₂CH₂OC(O)CH(CH₃)=CH₂/4.0A-174/0.2A-160

[0497] 在 100mL 瓶中加入 6.0g 的 HFPO-MAr (分子量约为 1344, 4.46 毫摩尔)、4.0g 的 A-174 (分子量 = 248, 16.1 毫摩尔)、0.2g 的 A-160 (分子量 = 198, 1.02 毫摩尔)、30g 的 MEK 和 0.2g 的 VAZO-67。将氮气流穿过溶液鼓泡 1 分钟,然后将瓶在 70℃下加热 24 小时。在 70℃下反应之后得到澄清溶液,然而在室温下为浑浊的,因而加入 15g 的 HFE-401 以制备配方的澄清溶液。

[0498] 实例 1

[0499] 根据以下工序制备涂布的板:

[0500] 使用浸涂法在聚碳酸酯基底 (10cm×10cm) 上涂覆硬涂层组合物。为了形成涂层,首先将各聚碳酸酯板以 90cm/min 的速率浸入 SHP 401 底漆溶液中。一旦在整个基底都浸入底漆中后,就以 90cm/min 的速率将基底从底漆中取出,并使其在室温下风干 10 分钟。然后以 90cm/min 的速率将干燥的基底浸入 SHC-1200 溶液中含 0.3 重量% 氟化聚氨酯硅烷 (除非另外指明) 的 SHC-1200 溶液中,再以 19cm/min 的速率取出,在室温下风干 20 分钟,最后放入烘箱中,在 130℃下加热 30 分钟。

[0501] 实例编号对应于前面章节中的制备例编号。对于每一个实例而言,将少量对应的制备例混入一定量的 SHC-1200 中,使得制备例的固体重量为 SHC-1200 固体重量的 0.3%。为了说明:制备例 1 为 30% 的固体,则 1g 制备例 1 含 0.3g 固体。SHC-1200 为 19% 的固体,则 526g 的 SHC-1200 含 100g 固体。将 1g 制备例 1 与 526g 的 SHC-1200 混合,得到 0.3% 的固体重量百分比。用该混合物涂覆实例 1 的板。

[0502] 用制备例 2 制备三个实例,并将这些实例辨识为实例 2a、实例 2b 和实例 2c。对于实例 2a,SHC-1200 中制备例 2 的固体重量百分比为 0.2%;对于实例 2b,固体重量百分比为 0.3%;对于实例 2c,固体重量百分比为 0.4%。

[0503] 另外通过在板上涂覆未改性的 SHC-1200 制备了比较例。

[0504] 下表 1 列出了比较例以及用制备例 1-15 制备的实例的 Taber 雾度测试、斥墨性测试和斥墨性耐久性测试结果。

[0505] 表 1

[0506]

实例	制备例	氟化聚氨酯硅烷的含量 (如果不同于 0.3%)	Taber 雾度测试	斥墨性测试	斥墨性耐久性测试, %
比较例 1	SHC-1200	0%	3.57	4	100
1	1		2.99	1	33
2a	2	0.2%	2.93	1	17
2b	2		2.78	1	50
2c	2	0.4%	2.76	1	17
3	3		2.15	1	8
4	4		2.99	1	43
5	5		3.59	2.5	100
6	6		3.88	1	57
7	7		3.24	1	72
8	8		3.50	1	87
9	9		2.22	1	7
10	10		3.05	2	70
11	11		3.47	1	97
12	12		3.06	1	94
13	13		2.49	1	94
14	14		2.97	1	100

15	15		3.12	1	100
----	----	--	------	---	-----

[0507] 下表 2 列出了比较例 1 和用制备例 1-15 制备的实例的钢丝棉测试的结果。

[0508] 表 2

[0509]

实例	氟化聚氨酯硅烷的含量 (如果不同于 0.3%)	钢丝棉测试前		钢丝棉测试后	
		水接触角度	标准偏差	水接触角度	标准偏差
比较例 1	0%	94.1	1.3	87.6	1.9
1		105.8	1.1	104.5	0.6
2a	0.2%	106.6	0.8	106.1	1.7
2b		105.3	1.1	104.9	0.8
2c	0.4%	107.2	0.6	106.2	1.2
3		106.0	0.6	105.1	1.1
4		107.3	0.7	106.4	0.8
5		99.5	0.5	97	1.3
6		106.5	0.6	104.4	1.5
7		101.1	1.2	99.5	1.0
8		102.5	0.8	100.9	1.1
9		107.1	0.9	105.5	1.7
10		104.9	0.7	103	1.4
11		96.5	1.1	93.7	2.3
12		100.3	0.5	98.3	0.7
13		100.4	0.5	97.7	1
14		97.4	0.5	93	0.9
15		97.7	0.9	92.5	1.4

[0510] 下表 3 列出了钢丝棉测试之前选定实例的十六烷接触角。

[0511] 表 3

[0512]

实例	氟化聚氨酯硅烷的含量 (如果不同于 0.3%)	十六烷接触角度	标准偏差
比较例 1	0%	36.9	1.0
1		67.5	2.5
2a	0.2%	67.6	1.8

2b		68.6	3.5
2c	0.4%	67.7	1.6

[0513] 下表 4 列出了比较例 1 和用制备例 1-11 制备的选定实例的溶剂测试结果。

[0514] 表 4

[0515]

实例	氟化聚氨酯硅烷的含量（如果不同于 0.3%）	溶剂	60 秒后	300 秒后
比较例 1	0%	乙醇	无影响	无影响
比较例 1	0%	异丙醇	无影响	无影响
比较例 1	0%	甲苯	无影响	无影响
比较例 1	0%	MEK	无影响	边缘有少量微小裂纹
1		乙醇	无影响	无影响
1		异丙醇	无影响	无影响
1		甲苯	无影响	大多数在边缘有一些微小裂纹
1		MEK	微小裂纹	整个涂层上出现白色斑点和裂纹
2a	0.2%	乙醇	无影响	无影响
2a	0.2%	异丙醇	无影响	无影响
2a	0.2%	甲苯	无影响	少量微小裂纹
2a	0.2%	MEK	无影响	涂层中出现微小裂纹, 大多数在边缘处
2b		乙醇	无影响	无影响
2b		异丙醇	无影响	无影响
2b		甲苯	无影响	涂层中仅存在一两条小裂纹

2b		MEK	无影响	大多数在边缘有一些微小裂纹
2c	0.4%	乙醇	无影响	无影响
2c	0.4%	异丙醇	无影响	无影响
2c	0.4%	甲苯	无影响	涂层中仅存在一两条小裂纹
2c	0.4%	MEK	少量白色斑点	白色斑点,微小裂纹,边缘有分层
4		乙醇	无影响	无影响
4		异丙醇	无影响	无影响
4		甲苯	少量微小裂纹	涂层中出现较大的裂纹
4		MEK	微小裂纹和白色斑点	整个涂层上出现较大的裂纹和白色斑点
5		乙醇	无影响	无影响
5		异丙醇	无影响	无影响
5		甲苯	无影响	少量白色小斑点,但无裂纹
5		MEK	一些白色斑点	整个涂层上出现白色斑点和裂纹,有分层
6		乙醇	无影响	无影响
6		异丙醇	无影响	无影响
6		甲苯	无影响	边缘处有裂纹和一些分层
6		MEK	少量微小裂纹	整个涂层上出现白色斑点和裂纹,有分层
7		乙醇	无影响	无影响
7		异丙醇	无影响	无影响
7		甲苯	无影响	边缘处有裂纹和一些分层
7		MEK	无影响	边缘处有裂纹和一些分层

8		乙醇	无影响	无影响
8		异丙醇	无影响	无影响
8		甲苯	无影响	少量微小裂纹
8		MEK	无影响	裂缝和一些白色斑点,边缘有分层
9		乙醇	无影响	无影响
9		异丙醇	无影响	无影响
9		甲苯	无影响	少量微小裂纹
9		MEK	无影响	整个涂层上出现细长裂纹
10		乙醇	无影响	无影响
10		异丙醇	无影响	无影响
10		甲苯	无影响	少量微小裂纹
10		MEK	无影响	少量微小裂纹,边缘有分层
11		乙醇	无影响	无影响
11		异丙醇	无影响	无影响
11		甲苯	无影响	少量微小裂纹
11		MEK	整个涂层上出现微小裂纹	整个涂层上出现微小裂纹和白色斑点,边缘有分层

[0516] 下表 5 列出了比较例 1 和用制备例 1-15 制备的选定实例的色斑清洁度测试的结果。

[0517] 表 5

[0518]

实例	氟化聚氨酯硅烷的含量 (如果不同于 0.3%)	油漆色斑 清洁度	溶剂基油墨 清洁度
比较例 1	0%	3	3R
2b		1R	1R
3		1R	1R

9		1R	1R
12		3R	1R
13		3R	1R
14		3	1R
15		4	1R

[0519] 下表 6 列出了由制备例 16-19 制备的实例的钢丝棉测试的结果。所有实例在钢丝棉测试之前和之后的斥墨性测试等级均为 1。钢丝棉测试之前的接触角值为两个读数的平均值。钢丝棉测试之后的接触角值为单个读数。

[0520] 表 6

实例	钢丝棉测试之前		钢丝棉测试之后	
	水接触角	十六烷接触角	水接触角	十六烷接触角
16	106	71	104	69
17	109	70	105	70
18	106	67	90	63
19	104	61	101	66

[0522] 下表 7 列出了由制备例 20-23 制备的实例的钢丝棉测试的结果。所有实例在钢丝棉测试之前和之后的斥墨性测试等级均为 1。钢丝棉测试之前的接触角值为两个读数的平均值。钢丝棉测试之后的接触角值为单个读数。

[0523] 表 7

实例	钢丝棉测试之前		钢丝棉测试之后	
	水接触角	十六烷接触角	水接触角	十六烷接触角
20	102	55	101	54
21	102	56	104	55
22	103	66	109	68
23	108	64	105	63

[0525] 其他实施例在权利要求书的范围内。本文提到的所有参考文献都以引用方式并入。

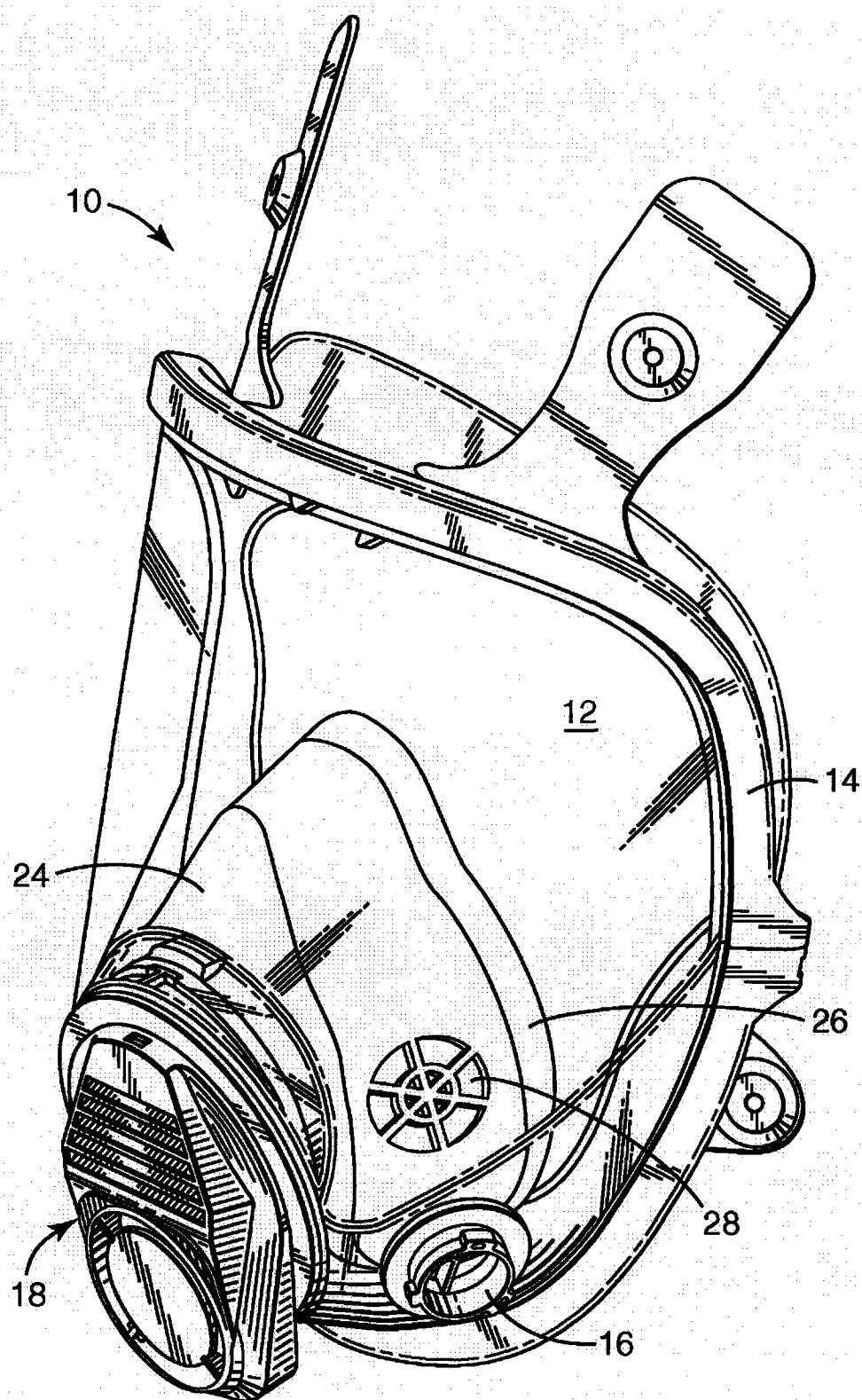


图 1

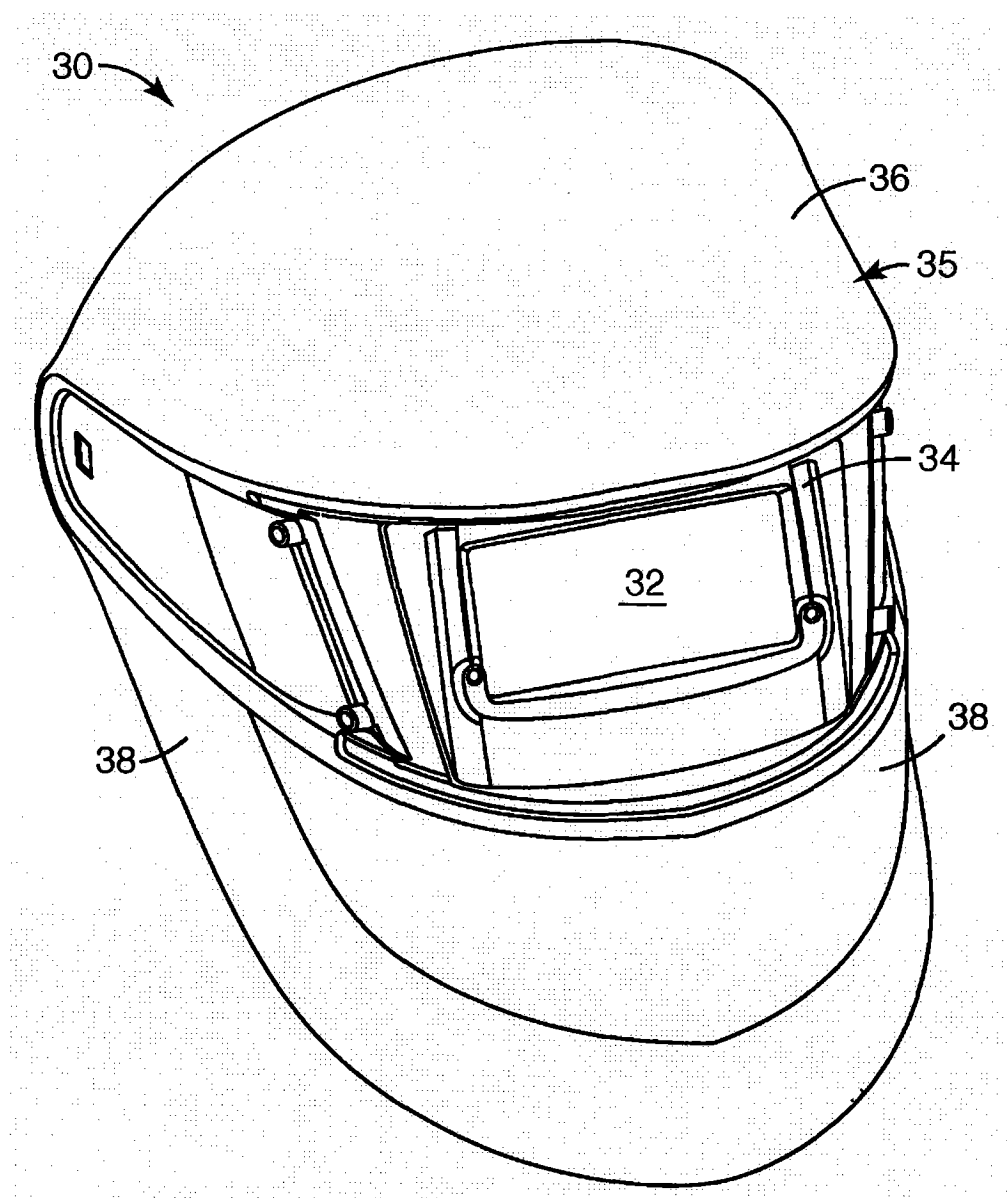


图 2

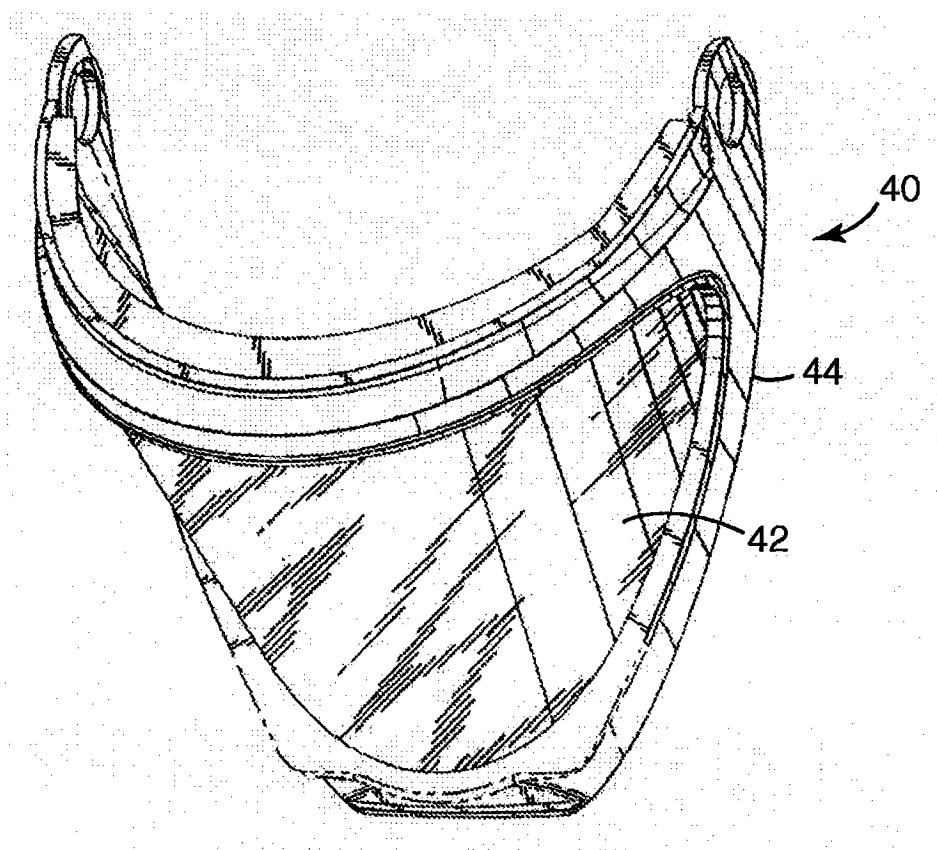


图 3

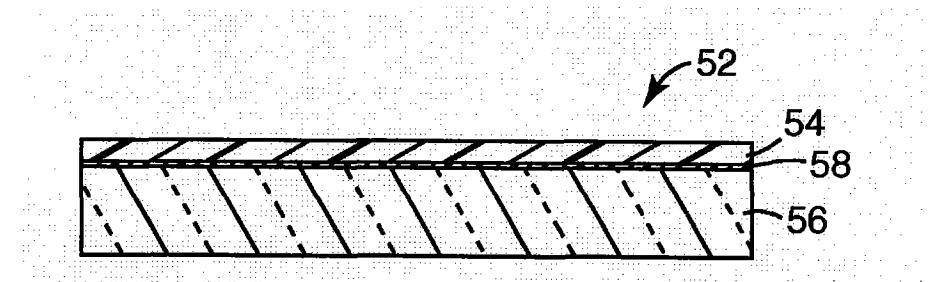


图 4